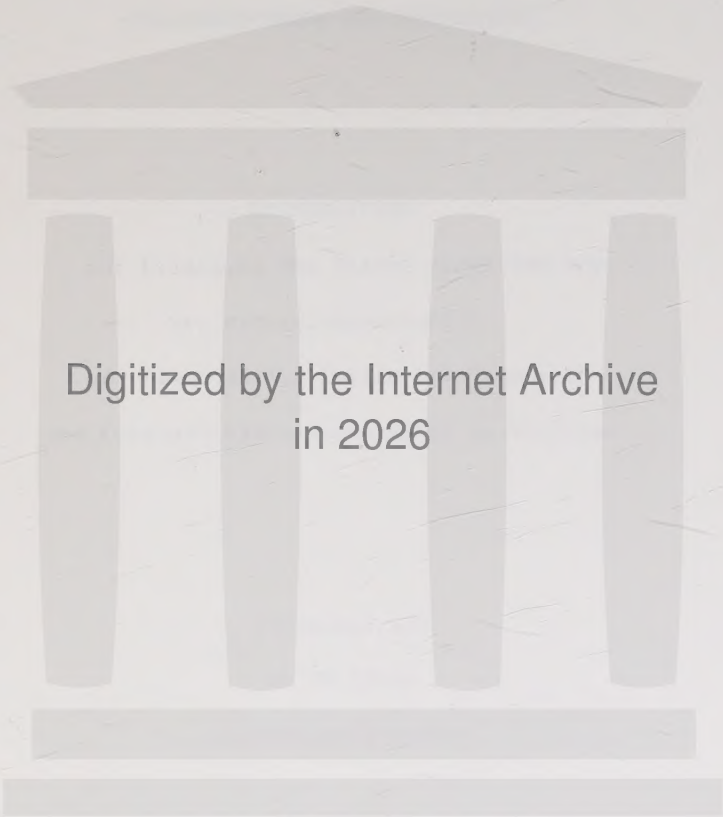
Hochgespannte Cycloalkine
Untersuchung ihrer Reaktivität in Cycloadditionen und Photochemie

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Peter König
aus Friedrichshafen

1984

UNIV.
LIBRARY


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547612_0002

HOCHGESPANNTE CYCLOALKINE

UNTERSUCHUNG IHRER REAKTIVITÄT IN CYCLOADDITIONEN UND PHOTOCHEMIE

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

PETER KÖNIG

aus Friedrichshafen

1984

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1984

Dekan:	Prof. Dr. Joachim Strähle
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Ernst Bayer

Herrn Prof. Dr. Herbert Meier danke ich recht herzlich für die großzügige Förderung dieser Arbeit, die fruchtbaren Diskussionen und die wertvollen Anregungen und Ratschläge.

Allen meinen Kollegen möchte ich für die schöne Zeit innerhalb und außerhalb des Labors danken, vor allem für die Gespräche und Kontakte, die über den Rahmen der Kollegialität hinausgingen.

Mein besonderer Dank gilt Berthold, Heinz und Ralf für die Messung der NMR-Spektren und Marion für das Tippen und Zeichnen dieser Arbeit.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht unter:

- P. König, J. Zountsas, K. Bleckmann, H. Meier;
  Chem. Ber. 116, 3580 (1983)
  "1,3-Dipolare Cycloadditionen bei Cycloalkeninen"

- T. Molz, P. König, R. Goes, G. Gauglitz, H. Meier;
  Chem. Ber. 117, 833 (1984)
  "Kinetische Untersuchungen zu Diels-Alder-Reaktionen des Cyclooctins mit anschließender Aromatisierung"

- H. Meier, P. König, T. Molz, R. Gleiter, W. Schäfer;
  Chem. Ber. noch unveröffentlicht
  "Untersuchungen zur Konformation und elektronischen Struktur von Cyclooctadieninen"

Es ist eine Sache der Redlichkeit, dazu zu stehen, daß wir die Wirklichkeit nicht umschließen können, weder mit unserem Erkennen noch mit unserem Erleben, sondern daß die Wirklichkeit uns umschließt. Das Beste, was wir tun können, ist, auf jede nur denkbare Weise mit dieser Wirklichkeit Kontakt aufzunehmen: mit unseren Sinnesorganen, mit unserem Denken, Fühlen, Hoffen und Vertrauen, mit unserer ganzen Existenz. Wir werden der Sachlage dann gerecht, wenn wir jede dieser Weisen des Kontaktes mit der Wirklichkeit in ihrer Art und als Teil eines Ganzen respektieren und zugleich die Hoffnung nicht aufgeben, daß dieses Eine und Ganze hinter dem Vielen und Einzelnen erkennbar und erlebbar werden wird - in dem Maße, wie unser eigenes menschliches Sein vom Vielen zum Ganzen, vom Zwiespalt zur Reife, vom Unterwegs-Sein zum Ziel kommen wird.

Helmut Kinzel

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthese der verwendeten Cycloalkine	6
3.	1,3-Dipolare Cycloadditionen an gespannte Cycloalkine	9
3.1.	Cycloadditionen mit Diazomethan	12
3.1.1.	Darstellung von 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 41	12
3.1.1.1.	Spektroskopische Untersuchungen von 41	13
3.1.2.	Umsetzung von 41 mit Diazomethan in Ether	14
3.1.2.1.	Spektroskopische Untersuchungen von 42 und 43	16
3.1.2.2.	Spektroskopische Untersuchungen von 44 und 45	18
3.1.3.	Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 mit Diazomethan	19
3.1.4.	Darstellung von 4,5,6,7-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 49 und 6,7,8,9-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 51	20
3.1.4.1.	Spektroskopische Untersuchungen von 49 und 51	21
3.2.	Cycloadditionen mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39	23
3.2.1.	Darstellung von 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 56	23
3.2.1.1.	Spektroskopische Untersuchungen von 56	24
3.2.2.	Darstellung von 4,5,6,7-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 57 und 6,7,8,9-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)cycloocta-[d]isoxazol 58	25
3.2.2.1.	Spektroskopische Untersuchungen von 57 und 58	28

3.3.	Diskussion der 1,3-dipolaren Cycloadditionen	30
4.	Cycloadditionen von σ-Komponenten an cyclische Acetylene	34
4.1.	[2π + 4σ]-Cycloadditionen von Cyclooctin 1 an Quadrocyclan 11	37
4.1.1.	Darstellung von Tetracyclo[10.2.1.$0^{2,11}$.$0^{3,10}$]-pentadeca-3^{10},13-dien 71	38
4.1.2.	Spektroskopische Untersuchungen von 71	38
4.1.3.	Darstellung und Untersuchung der Vergleichssubstanz exo-Tricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester 73	40
4.2.	Versuch einer Cycloaddition von Cyclooctin 1 an Benzvalen 12	43
4.2.1.	Darstellung von Tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9), 11-dien 79	46
4.2.1.1.	Spektroskopische Untersuchungen von 79	47
5.	Photoelektronenspektroskopie	49
5.1.	Allgemeines	49
5.2.	Photoelektronenspektren von 2 - 4	50
5.3.	Interpretation der PE-Spektren durch Vergleich mit verwandten Verbindungen	54
5.3.1.	PE-Spektrum von 1-Cycloocten-3-in 2	55
5.3.2.	PE-Spektrum von 1,5-Cyclooctadien-3-in 3	57
5.3.3.	PE-Spektrum von 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 - 4 ein Beispiel für Homoaromatizität?	59
6.	Photochemie gespannter Cycloalkine	63
6.1.	Allgemeines	64
6.1.2.	Bisher durchgeführte Photolysen von vergleichbaren Systemen	67

6.2.	UV-Spektren der Cycloalkine 2 - 4	72
6.2.1.	Photolysebedingungen	73
6.3.	Photolyse von 1-Cycloocten-3-in 2	73
6.4.	Photolyse von 1,3-Cyclooctadien-6-in 4	76
6.5.	Photolyse von 1,5-Cyclooctadien-3-in 3	77
6.6.	Diskussion der Photolysen von 2 - 4	79
7.	Zusammenfassung	85
8.	Experimenteller Teil	92
8.1.	Allgemeines	92
8.2.	Herstellung der Cycloalkine nach Literaturvorschriften	93
8.3.	Cycloadditionen mit Diazomethan	93
8.3.1.	4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1H-und-2H-cycloctapyrazol 41	93
8.3.2.	Umsetzung von 41 mit Diazomethan in Ether	94
8.3.2.1.	4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1-methyl-1H-cycloctapyrazol 42 und 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-2-methyl-2H-cyclooctapyrazol 43	95
8.3.2.2.	1-(1-Ethoxyethyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclooctapyrazol 44 und 2-(1-Ethoxyethyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-2H-cyclooctapyrazol 45	96
8.3.3.	4,5,6,7-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 49 und 6,7,8,9-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 51	97
8.4.	Cycloadditionen mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39, Allgemeine Vorschrift	99
8.4.1.	4,5,6,7,8,9-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 56	99

8.4.2. 4,5,6,7-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 57 und 6,7,8,9-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)cycloocta[d]isoxazol 58 100

8.5. Cycloadditionen von Cycloalkinen an σ-Komponenten 101

8.5.1. Tetracyclo[10.2.1.$0^{2,11}$.$0^{3,10}$]pentadeca-3^{10},13-dien 71 101

8.5.2. exo-Tricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester 73 103

8.5.3. Versuch einer Cycloaddition von Cyclooctin 1 an Benzvalen 12 103

8.5.3.1. Benzvalen 12 103

8.5.3.2. Benzvalen + Cyclooctin 104

8.5.4. Tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9),11-dien 79 104

8.6. Photoelektronenspektren von 2 - 4 105

8.7. Photolysen von 2 - 4 106

8.7.1. Photolyse von 2 106

8.7.1.1. - in Pentan 106

8.7.1.2. - in Diethylether 107

8.7.1.3. - in Diethylether mit Cyclohexenon als Sensibilisator 108

8.7.1.4. - in Cyclohexenon 109

8.7.1.5. - in Acetophenon 110

8.7.1.6. - in Aceton 111

8.7.2. Photolyse von 116 in Aceton 111

8.7.3. Photolysen von 4 112

8.7.3.1. - in Pentan 112

8.7.3.2. - in Diethylether 112

8.7.4. Photolyse von 3 113

8.7.4.1. - in Pentan 113

9. Literatur 116

1. Einleitung und Problemstellung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Achtringalkine 1 - 4 gehören zu einer Substanzklasse, die in den letzten Jahren immer mehr Interesse beansprucht.

1 2 3 4

Die gespannten monocyclischen Acetylene zeichnen sich aufgrund ihrer geometrischen Ringspannung durch eine gegenüber den ungespannten Acetylenen beträchtlich erhöhte Reaktivität aus. In offenkettigen Acetylenen ist die Dreifachbindung Bestandteil eines linearen Strukturelementes aus vier C-Atomen. Diese lineare Anordnung läßt sich in Cycloalkinen nur beim Cyclodecin und größeren Ringen realisieren [1a]. Bei kleineren Ringen werden die Bindungslängen und vor allem die Bindungswinkel immer mehr verzerrt, was zur Folge hat, daß sich im Molekül eine geometrische Ringspannung aufbaut. Damit verbunden ist naturgemäß eine immer größer werdende Instabilität. Die Grenze für bei Raumtemperatur stabile Cycloalkine wird bei Cyclooctin 1 erreicht. Kleinere Ringe wie Cycloheptin oder gar Cyclohexin sind nur noch bei sehr tiefen Temperaturen und da auch nur relativ kurze Zeit haltbar [2].

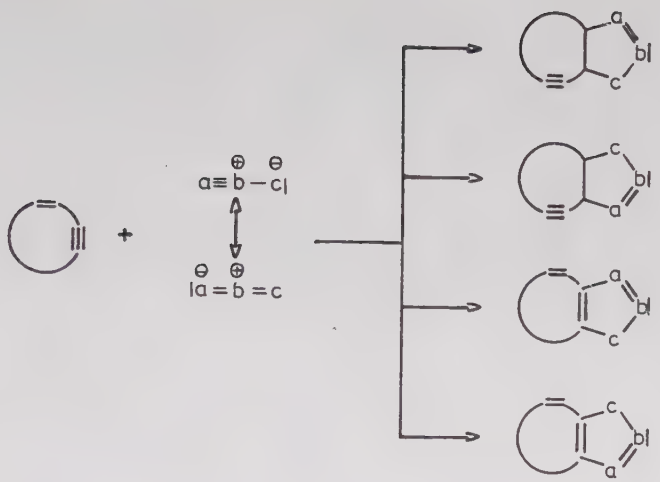
Die geometrische Ringspannung ist eine Funktion der Änderungen der Bindungslängen, der Bindungswinkel und der Torsionswinkel [3]. Durch die Einführung von Doppelbindungen in den Cyclooctinring wird die Ringspannung und damit auch die Reaktivität der Achtringalkine weiter erhöht, was sich leicht aus den sich verringernden Halbwertszeiten der entsprechenden Cycloalkine ab-

lesen läßt.

Cyclooctin 1 wurde bereits 1953 von Blomquist und Liu [4] dargestellt. Von da an hat es lange gedauert bis die Synthese von Achtringalkinen mit zusätzlichen ungesättigten Teilstrukturen gelang. 1965 wies Krebs [5] das sehr unbeständige und hochgespannte 1,3,5-Cyclooctatrien-7-in 5 durch eine Abfangreaktion nach. 1975 konnte von Kloster-Jensen und Wirz [6] das 1,5-Cyclooctadiin 6 synthetisiert werden und seit 1978 sind durch von Leupin und Wirz [7] bzw. Petersen und Meier [8] ausgearbeitete Synthesewege die Cyclooctenine 2, 7 und 8 zugänglich. Die sehr reaktiven Cyclooctadienine 3, 4, 9 und 10 konnten erst vor kurzem von Echter [9] und Hanold [10] synthetisiert bzw. durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden.

5 6 7 8 9 10

In dieser Dissertation soll die Reaktivität der Cycloalkine 1 - 4 schwerpunktmäßig bei Cycloadditionsreaktionen und in der Photochemie untersucht werden. Des weiteren wird die NMR-spektroskopische Konformationsanalyse von 2 - 4 [8b,9,11] durch photoelektronenspektroskopische Untersuchungen ergänzt.
Bei den Cycloadditionsreaktionen an 1 und 2 werden mit den oktettstabilisierten 1,3-Dipolen Diazomethan und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid zwei Dipole vom Propargyl-Allenyl-Typ eingesetzt. Speziell sollen bei diesen 1,3-dipolaren Cycloadditionen Chemo- und Regioselektivität untersucht werden.
Abgeleitet von offenkettigen Systemen ergeben sich theoretisch folgende Additionsmöglichkeiten an Cycloalkenine [12,13]:



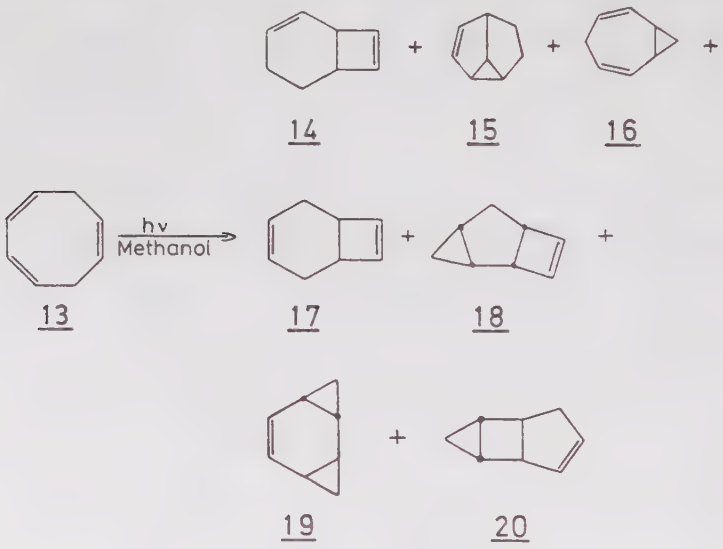
Durch Betrachtung der HOMO-LUMO-Wechselwirkungen zwischen Dipol und Dipolarophil wird ein Diskussionsbeitrag zur bis heute noch nicht vollständig geklärten Theorie des Additionsverhaltens von 1,3-Dipolen an Acetylene geliefert. Weitere Cycloadditionsreaktionen von 1 und 2 werden mit den σ-Komponenten Quadrocyclan 11 und Benzvalen 12 durchgeführt.

11 12

Während für 11 prinzipiell Cycloadditionen bekannt sind [14-18], ist ein solcher Reaktionstyp an 12 bisher noch nicht beschrieben worden [19].

Mit der Photochemie der Systeme 2 - 4 wird ein sehr interessantes, vollständig neues Gebiet beschritten, zum einen, weil auch über die Photochemie von ungespannten Dreifachbindungen noch nicht allzuviel bekannt ist und zum andern, weil die Reaktivität

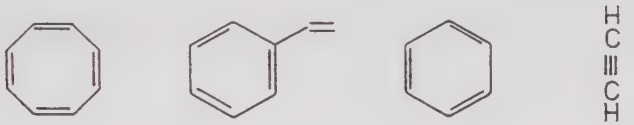
der eingesetzten Cycloalkine viele photochemische Reaktionswege ermöglichen sollte. Unter den gegebenen Bedingungen kann man sich vorstellen, daß neben Dimerisierungen und photochemischen Additionen auch Photoreduktionen und vor allem auch Isomerisierungen eintreten können. Beispiele hierfür finden wir in der Photochemie von Cycloalkenen. So isomerisiert z.B. 1,3,6-Cyclooctatrien 13 bei der Photolyse in Methanol zu sieben Produkten [20,21].



Bei der Isomerisierung der C_8H_8-Kohlenwasserstoffe 3 und 4 läßt sich theoretisch zwar auch eine Vielzahl von Isomerisierungsprodukten denken, es ist aber anzunehmen, daß so interessante C_8H_8-Isomere wie Barrelen 21, Tricyclo[3.3.0.$0^{2,6}$]octa-3,8-dien 22 oder gar Tetracyclo[3.3.0.$0^{2,4}0^{3,6}$]oct-7-en 23 aufgrund ihrer geringen Stabilität nicht zu isolieren sind bzw. nur als Zwischenprodukte auftreten, die auf der C_8H_8-Energiehyperfläche sofort weiter isomerisieren.

21 22 23

Die meisten der bisher beschriebenen C_8H_8-Photolysen [22-27] ergeben in unterschiedlichem Ausmaß Cyclooctatetraen 24, Styrol 25, Benzol 26 und Acetylen 27.



24 25 26 27

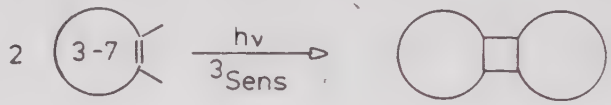
Das bei Photolysen von C_8H_8-Kohlenwasserstoffen oft entstehende Semibullvalen 28 wird unter den von mir gewählten Bedingungen nicht auftreten können, da die photochemische Bildung von 28 in Lösung erst unterhalb -50°C möglich ist [23-28].

28

Die Möglichkeit einer Photoreduktion der Cycloalkine 2 - 4 wird durch eine Arbeit von Inoue und seinen Mitarbeitern [29] untermauert, in der die Photoreduktion von Cyclononin 29 in Pentan beschrieben wird.

29 30

Die sensibilisierte Dimerisierung von Cycloalkenen, speziell von Drei- bis Siebenringalkenen, ist bekannt [30,31], wohingegen eine photochemische Dimerisierung von Cycloalkinen bisher noch nirgends erwähnt wurde.



Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen von 2 - 4 wurden als Ergänzung zu den bereits vorhandenen NMR-spektroskopischen Konformationsanalysen [8b,9,11] durchgeführt. Ein interessanter Aspekt ist hierbei die eventuell auftretende Homoaromatizität [32] bei 4. Da die Photoelektronenspektroskopie eine ideale Sonde für die Energie der π-Molekülorbitale darstellt, sollte das Photoelektronenspektrum von 4 eine definitive Aussage über die Homoaromatizität von 4 geben können.

2. Synthese der verwendeten Cycloalkine

Die in dieser Dissertation untersuchten Cycloalkine 1 - 4 werden auf zwei verschiedenen Wegen synthetisiert: 1 - 3 nach der "Selenadiazolmethode" durch thermische Fragmentierung der entsprechenden Selenadiazole bei 180°C und 4 nach der "Bishydrazonmethode" durch oxidative Spaltung des vicinalen Dihydrazons 37 mit Bleitetraacetat [9]. In Abb. 1.1.a-c werden die Syntnesewege zu den Cycloalkinen gezeigt.

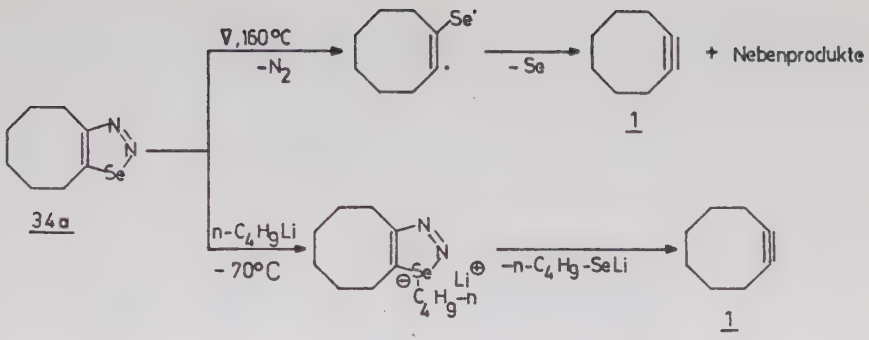


Abb. 1.1. a: Syntheseweg zu 1

Aus den Selenadiazolen 34a und 34b können die Cycloalkine 1 und 2 entweder durch Thermolyse über Kupferpulver oder durch alkalische Spaltung mittels starker Basen dargestellt werden (s. Abb. 1.1 a und b) [1a-d,8b].

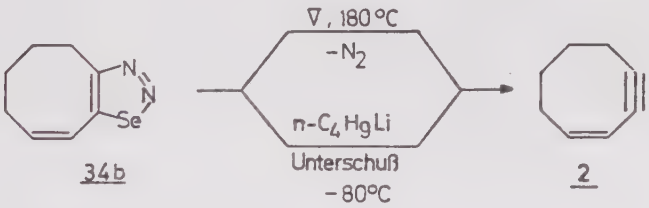


Abb. 1.1. b: Syntheseweg zu 2

1 und 2 werden in der vorliegenden Dissertation durch thermische Fragmentierung dargestellt.

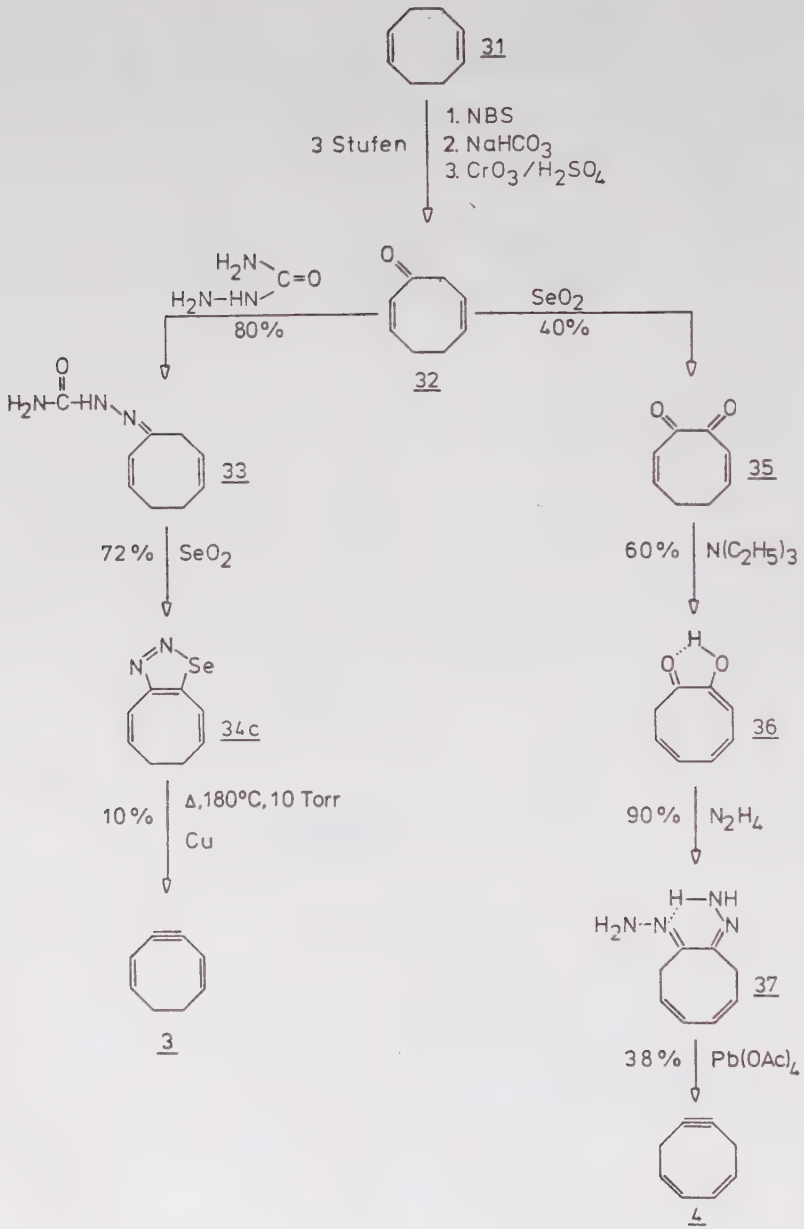


Abb. 1.1. c: Syntheseweg zu 3 und 4

Ausgehend von 1,5-Dien 31 wird mit NBS bromiert; die entstehenden Monobromide werden mit $NaHCO_3$ im Aceton/H_2O-Gemisch zu 3-Hydroxycycloocta-1,5-dien hydrolysiert, das dann in einer Jones-Oxidation zum Keton 32 oxidiert wird. Hier teilen sich die Reaktionswege. Bei der "Selenadiazolmethode" wird das Keton mit Semicarbazidhydrochlorid zum Semicarbazon 33 umgesetzt, das dann mit SeO_2 Selenadiazol 34c ergibt. 34c liefert bei der Thermolyse über Kupferpulver in etwa 10%iger Ausbeute das Dienin 3.

Bei der "Bishydrazonmethode" wird ausgehend von 32 mit SeO_2 zum Diketon 35 oxidiert. 35 isomerisiert unter Zugabe von Triethylamin zu 36, das mit Hydrazin bei -20°C zum Dihydrazon 37 reagiert, das dann sofort mit Bleitetraacetat 4 ergibt. Beide Produkte 3 und 4 müssen, um sie völlig rein zu erhalten, säulenchromatographisch aufgearbeitet werden.

3. 1,3-Dipolare Cycloadditionen an gespannten Cycloalkinen

Die 1,3-dipolare Cycloaddition an Acetylene stellt einen bequemen Weg zu fünfgliedrigen Heterocyclen dar. Die Reaktion verläuft im allgemeinen schnell, oft nahezu quantitativ und mit monosubstituierten Acetylenen oft regiospezifisch. Bei disubstituierten disymmetrischen Acetylenen gibt es fast immer zwei Additionsrichtungen, wobei die Struktur des Hauptproduktes von den Substituenten des Acetylens und der Natur und den Substituenten des 1,3-Dipols abhängt. Bei der Diskussion über den Mechanismus der 1,3-dipolaren Cycloaddition gehen die Meinungen der Autoren weit auseinander [33-35]. Aufgrund vieler experimenteller Befunde, die die Theorie untermauern, ist der von

Huisgen [33] postulierte konzertierte Mechanismus vom Typ $[\pi_s^4 + \pi_s^2]$ dem Diradikalmechanismus von Firestone [34,35] vorzuziehen. Damit im Einklang ist ein Reaktionsprofil mit einem einzigen Übergangszustand [36-38]. Nicht vollständig geklärt ist das Phänomen der Orientierung bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, verspricht die Anwendung der Grenzorbitaltheorie [39-44].

Bei der Cycloaddition von 1,3-Dipolen an Alkenine als Dipolarophile sind zwei Fragen interessant:

1. Welche Mehrfachbindung reagiert bevorzugt (Chemoselektivität) und
2. welche Additionsrichtung ist dabei begünstigt (Regioselektivität)?

In der folgenden Abbildung (Abb. 3.1) werden die vier theoretischen Orientierungsmöglichkeiten aufgezeigt.

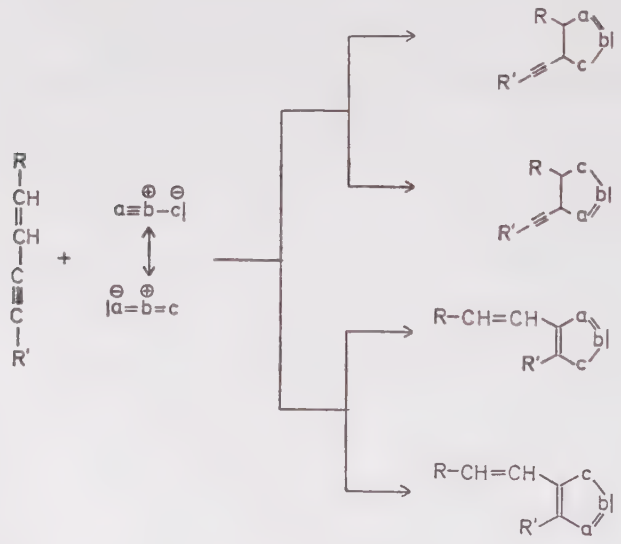


Abb. 3.1

Über die Additionsrichtung bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen an Alkenine gibt es bisher nur einige Erkenntnisse bei offenkettigen Systemen. Dabei gilt die allgemeine Regel [12,13], daß eine nichtsubstituierte Dreifachbindung (R'=H) bei einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an Alkenine gegenüber der Doppelbindung bevorzugt wird. Bei substituierter Dreifachbindung (R≠H) finden die Cycloadditionen mit meist mäßiger Geschwindigkeit an der olefinischen Doppelbindung statt.

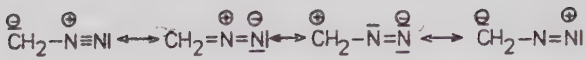
Konkurrenzprozesse an Vinyl- und Ethinylverbindungen mit gleichen Substituenten haben gezeigt, daß beide Systeme grundsätzlich eine ähnliche Reaktivität haben [45]. Wenn die 1,3-dipolaren Cycloadditionen durch die LUMO (Dipol)- HOMO (Dipolarophil)-Wechselwirkungen bestimmt werden, dann erfolgt der Angriff bevorzugt am Vinylsystem, weil dessen HOMO energetisch höher liegt als das HOMO des entsprechenden Alkins.

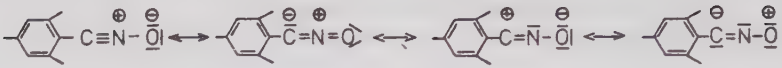
Bei den cyclischen Alkinen und Alkeninen ist zu berücksichtigen, daß die Reaktivität der Dreifachbindung durch die auftretende geometrische Ringspannung erheblich gesteigert wird! (Anhebung des HOMO).

Als Dipolarophile wurden die cyclischen Acetylene Cyclooctin 1 und 1-Cycloocten-3-in 2 und als 1,3-Dipole zwei ganz unterschiedliche oktettstabilisierte Dipole vom Propargyl-Allenyl-Typ, nämlich Diazomethan 38 und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39, eingesetzt.

1

2

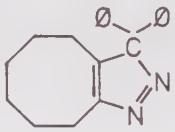
38 

39 

3.1. Cycloadditionen mit Diazomethan

3.1.1. Darstellung von 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 41

Eine 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoverbindungen an Cyclooctin wurde schon 1970 von Wittig und Hutchinson [46] beschrieben. Hierbei wurde Diphenyldiazomethan mit Cyclooctin zum Pyrazolenin-Derivat 40 umgesetzt.



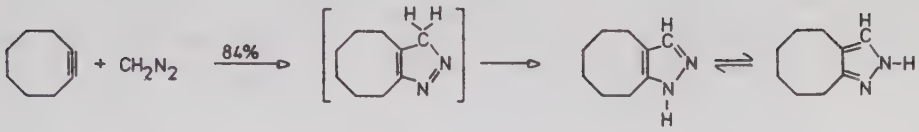
40

Die Reaktion mit Diazomethan wird erwähnt.

41 stellt man dar, indem eine etherische Diazomethanlösung mit Cyclooctin [47] bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:1 umgesetzt wird. Die Reaktion ist schon nach kurzer Zeit beendet und 41 wird dann durch Säulenchromatographie von Nebenprodukten (s. Kap. 3.1.2) getrennt. Das erhaltene Öl kristallisiert im Tiefkühlschrank aus, und der weiße Feststoff schmilzt zwischen 50 und 52°C. Die Ausbeute beträgt 84% d. Th.

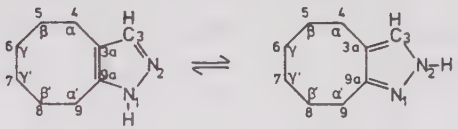
Das Primäraddukt vom Pyrazolenintyp 40' wandelt sich spontan zu den tautomeren Pyrazolen 41, die untereinander in einem

schnellen Gleichgewicht stehen, um [48].



1 38 40' 41

3.1.1.1. Spektroskopische Untersuchungen von 41



41

Das ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt insgesamt fünf Signalgruppen. Bei δ=9.92 erscheint das N-H-Proton als breites Singulett. Bei δ=7.2 sieht man ein weiteres Singulett, das dem olefinischen Proton an C-3 zugeordnet werden kann. Eine Kopplung mit dem schnell austauschenden N-H-Proton ist nicht zu beobachten. Zwischen δ=2.88 und 2.51 erkennt man zwei Tripletts mit den Schwerpunkten bei δ=2.77 und 2.58, die den A/A'-Teilen der AA'BB'...Spinsysteme der α(α')- und β(β')-Protonen entsprechen. Die Kopplungskonstante beträgt bei beiden Tripletts 6 Hz. Im Bereich zwischen δ=1.63 und 1.45 sieht man die Überlagerung der Multipletts der β(β')-und γ(γ')-Protonen.
Da die beiden Tautomeren im Spektrum nicht zwei getrennte Absorptionen ergeben, kann man schließen, daß diese Tautomerie eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Umlagerung ist.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheinen die erwarteten 9 Signale. Die Absorptionen bei δ=146.6 und 117.5 können den beiden quartären C-Atomen 9a bzw. 3a zugeordnet werden. Das Signal für das olefinische C-Atom bei δ=133.04 ist durch das Quadrupolmoment des benachbarten N-Atoms relativ niedrig und verbreitert. Die beiden Signale bei δ=30.51 und 29.1 entsprechen den Absorptionen von C-4 und C-9 und die verbleibenden vier Signale zwischen δ=25.6 und 23.21 werden C-5,-6,-7 und -8 zugeordnet.

Im Massenspektrum sieht man bei m/e=150 den Molekülionenpeak. Aus dem Abspaltungsmuster erkennt man, daß die Fragmentierung am 8-Ring einsetzt; man erhält die typischen aliphatischen Fragmente.

Im FD-Massenspektrum von 41 wurde zu einem geringen Anteil ein Molekülion mit der Masse 164 festgestellt. Dies gab den Anlaß zu einem weiteren Experiment, das in Kap. 3.1.2 beschrieben wird.

Das IR-Spektrum zeigt bei 3150 cm^{-1} die N-H-Valenzschwingung und bei 3050 cm^{-1} die olefinischen =C-H-Schwingungen. Im Bereich 2900-2850 cm^{-1} liegen die C-H-Valenzschwingungen der CH_2-Gruppe des 8-Ringes. Bei 1590 cm^{-1} und 1575 cm^{-1} erkennt man die Ringschwingung (C=N/C). Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

3.1.2. Umsetzung von 41 mit Diazomethan in Ether

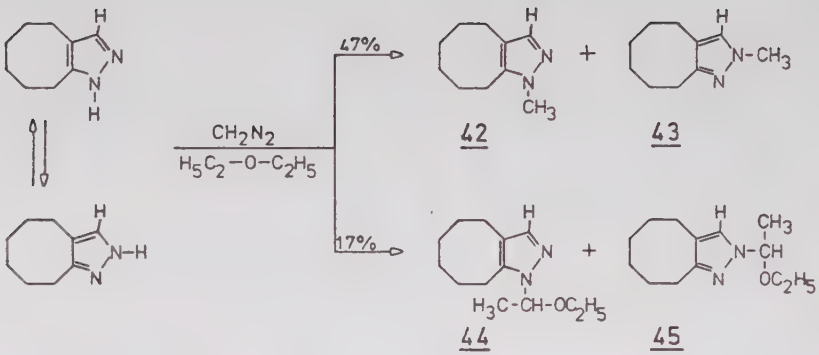
Um der im FD-Massenspektrum von 41 (s. Kap. 3.1.1.1.) auftretenden Molekülionenmasse m/e=164 nachzugehen, wird 41 mit einem insgesamt mehr als 9-fachen Überschuß an etherischer

Diazomethanlösung versetzt. Die Diazomethanlösung wird dabei über 6 Tage hinweg portionsweise zugegeben. Danach wird das Produktgemisch an einer Kieselgelsäule getrennt, und man erhält nach einer geringen Vorfraktion neben unumgesetztem Ausgangsprodukt 41 zwei Fraktionen in einer auf den Umsatz bezogenen Ausbeute von 17 bzw. 47% d.Th.

Es ist aus der Pyrazolchemie bekannt [49,50], daß am Stickstoff nichtsubstituierte Systeme durch Diazomethan methyliert werden. Pyrazole sind offensichtlich genügend acid, um mit Diazomethan zu reagieren. Dabei erhält man zwei isomere Produkte.

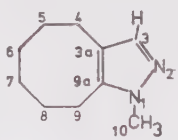
Durch spektroskopische Untersuchungen läßt sich zeigen, daß die Fraktion mit 47% Ausbeute einem Isomerenpaar aus 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1-methyl-1H-cyclooctapyrazol 42 und 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-2-methyl-2H-cyclooctapyrazol 43 mit einem Isomerenverhältnis von 50 : 50 entspricht. Die spektroskopische Untersuchung der Fraktion mit 17% Ausbeute zeigt, daß überraschenderweise nicht nur mit Diazomethan methyliert wird, sondern daß auch ein Etherrest in 41 eingebaut werden kann. Dabei entsteht ein Isomerenpaar aus 1-(1-Ethoxyethyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cyclooctapyrazol 44 und 2-(1-Ethoxyethyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-2H-cyclooctapyrazol 45 mit einem Isomerenverhältnis von 70 : 30.

Während die Methylierung des schwach aciden Pyrazols 41 nach einem polaren Mechanismus ablaufen dürfte, erscheint für die Bildung von 44 und 45 ein Radikalprozeß plausibler.

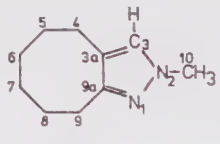


3.1.2.1. Spektroskopische Untersuchungen von 42 und 43

Ein GC/MS-Experiment zeigt, daß bei der Methylierung mit Diazomethan zwei Isomere mit der Masse m/e=164 entstanden sind. Das Isomerenverhältnis beträgt 50 : 50.



42



43

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt 4 Signalgruppen. Bei δ=7.07 und 6.98 erscheinen die olefinischen Protonen der beiden Isomeren. Bei δ=3.71 und 3.69 sieht man die Methylprotonen und bei δ= 2.59 liegt ein Multiplett, das auf die allylischen Protonen an C-4 und C-9 der beiden Isomeren zurückgeht. Das breite Signal bei 1.45 entspricht nach der Integration den 16 Pro-

tonen der restlichen CH_2-Gruppen von 42 und 43.

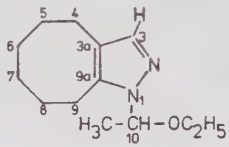
Im ^{13}C-NMR-Spektrum sieht man die erwarteten 20 Signale: Die beiden bei tiefstem Feld (δ=151.5 und 139.5) werden den quartären C-Atomen C-9a von 43 und 42 zugeordnet. Die beiden intensiveren Signale bei δ=137.2 und 128.3 entsprechen den olefinischen C-Atomen C-3 von 42 und 43 und die eng beieinanderliegenden Signale bei δ=118.8 und 118.3 können den quartären C-Atomen C-3a (42, 43) zugeordnet werden. Die Absorptionen bei δ=38.1 und 35.8 gehören zu den Methylgruppen C-10 (42, 43). Die vier Absorptionen zwischen δ=30.9 und 26.8 entsprechen den Signalen von C-4 (42, 43) und C-9 (42, 43) und die sehr eng benachbarten aliphatischen Signale zwischen δ=25.91 und 22.0 den verbleibenden C-Atomen, wobei die Absorption bei δ=25.3 ein doppelt so großes Integral wie die anderen Signale aufweist und deshalb als Absorption zweier C-Atome angesehen werden muß.

Im Massenspektrum ist der Molekülionenpeak bei m/e=164 auch der 100%-Peak. Nach einer CH_3-Abspaltung sieht man die schon bei 41 zu beobachtende Fragmentierung des 8-Ringes.

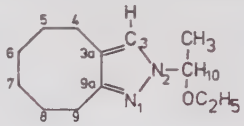
Im IR-Spektrum entspricht die Bande bei 3090 cm^{-1} den =C-H-Schwingungen. Die CH-Valenzschwingungen der CH_2-Gruppen und der CH_3-Gruppen erscheinen zwischen 2920 und 2850 cm^{-1}. Bei 1560 cm^{-1} erkennt man die Ringschwingung (C=N/C) und bei 1450 cm^{-1} die CH-Beugeschwingungen der CH_2-Gruppen. Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

3.1.2.2. Spektroskopische Untersuchungen von 44 und 45

Aus einem GC/MS-Experiment ist ersichtlich, daß auch die Etheraddition an 41 ein Isomerenpaar ergibt. Die Masse beträgt m/e=222 und das Isomerenverhältnis 70 : 30.



44



45

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei δ=7.22 und 7.17 je ein Singulett, das den olefinischen Protonen C-3 in 44 und 45 zugeordnet wird. Bei δ=5.60 und 5.35 erkennt man zwei Quadrupletts mit einer Kopplungskonstanten J von je 6 Hz. Sie entsprechen den Methinprotonen im Etherrest von 44 und 45. Durch die Nachbarschaft von zwei Heteroatomen werden diese Signale stark tieffeldverschoben. Zwischen δ=3.55 und 3.10 sieht man zwei Multipletts, die den Absorptionen der O-CH_2-Protonen beider Isomeren zugeordnet werden. Zwei weitere Multipletts zwischen δ=2.90 und 2.50 entsprechen den Absorptionen der allylischen CH_2-Protonen an C-4 und C-9. Die restlichen 8-Ring-Protonen zeigen ein Multiplett zwischen δ=1.8 und 1.3. In diesem Multiplett erkennt man bei δ=1.63 und 1.57 zwei Dubletts der CH_3-Absorptionen in Nachbarstellung zu den Methinprotonen (J = 6 Hz). Bei δ=1.11 und 1.07 erscheinen noch zwei Tripletts, die den Methyl-Absorptionen der Ethoxygruppierung entsprechen.

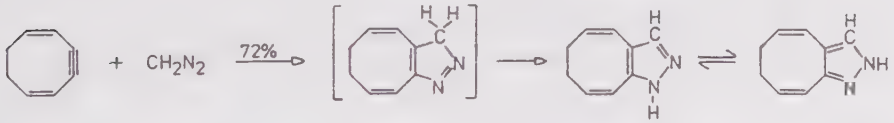
Im Massenspektrum liegt der Molekülionenpeak bei m/e=222 mit einer Intensität von 20% und der 100%-Peak bei m/e=163.
Die Hochauflösung für den Molekülionenpeak bei m/e=222 ergibt

die Summenformel $C_{13}H_{22}N_2O$ und für den Massenpeak bei m/e=178 die Summenformel $C_{11}H_{18}N_2$, d.h., daß die Fragmentierung von m/e=222 nach m/e=178 einer Abspaltung von $C_2H_4O^{\cdot+}$ entspricht. Der 100%-Peak kann einer Fragmentierung $M-C_3H_7O^{\cdot+}$ zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum liegen zwischen 2980 und 2850 cm^{-1} die CH-Valenzschwingungen der CH_2- und CH_3-Gruppen. Bei 1570 cm^{-1} erkennt man eine C=N/C-Schwingung für cyclisch konjugierte Systeme und bei 1455 und 1445 cm^{-1} die CH-Beugeschwingung von CH_2-Gruppen. Die sehr starke Bande bei 1120 cm^{-1} wird einer C-O-Valenzschwingung, wie sie für Ethergruppierungen typisch ist, zugeordnet.

3.1.3. Umsetzung von 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 mit Diazomethan

Bei der Cycloaddition von Diazomethan an 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 gibt es wie bei 1 aus Symmetriegründen nur eine Orientierung. Bei Vermeidung eines Diazomethanüberschusses isoliert man ausschließlich das tautomere Pyrazol 47, d.h., die olefinischen Doppelbindungen werden nicht angegriffen [51,52].



3 38 46 47

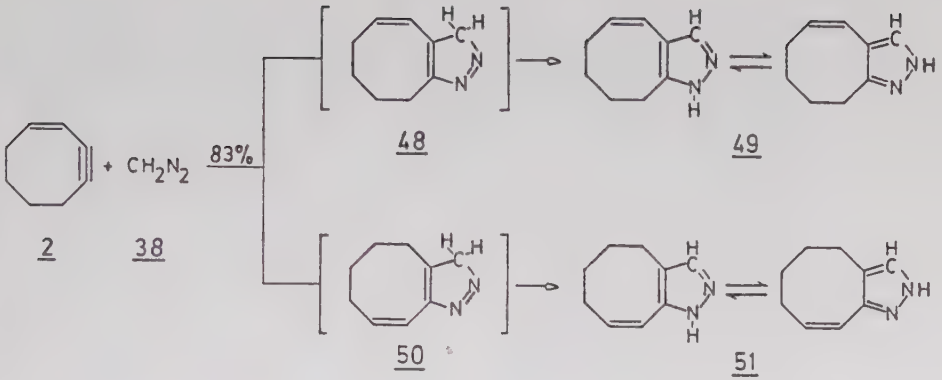
3.1.4. Darstellung von 4,5,6,7-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 49 und 6,7,8,9-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 51

Bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazomethan an das unsymmetrische 1-Cycloocten-3-in 2 ist im Hinblick auf die Additions-Orientierung ein komplizierteres Verhalten als bei den symmetrischen Systemen Cyclooctin 1 bzw. 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 zu erwarten.

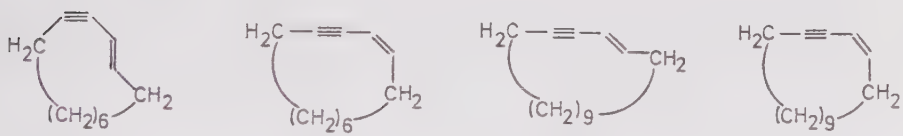
Aufgrund der gegenüber Cyclooctin erhöhten geometrischen Ringspannung ist anzunehmen, daß die Reaktion noch wesentlich schneller abläuft. Dies ist auch tatsächlich der Fall - die Reaktion läuft nach dem Zusammengeben der beiden Komponenten 38 und 2 praktisch spontan ab, was man an einer sofortigen Entfärbung der gelb gefärbten etherischen Diazomethanlösung erkennt. Es ist dabei aber peinlich genau darauf zu achten, daß kein Überschuß an Diazomethan besteht, da sonst Folgereaktionen einsetzen können.

Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts verläuft auf dieselbe Art wie unter 3.1.1., und man erhält nach der Trennung an einer Kieselgelsäule neben einer geringen Vorfraktion, deren Massenspektrum auf ein Tetrameres von 2 schließen läßt, 49 und 51 in einer Ausbeute von 83%.

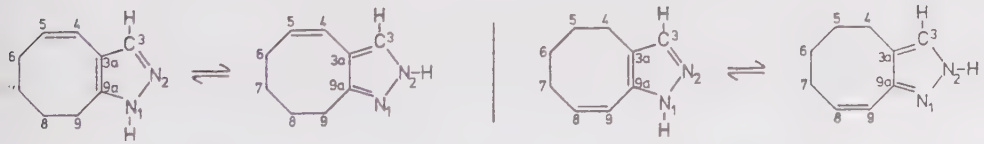
Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum ist ersichtlich, daß die Cycloaddition ausschließlich an der Dreifachbindung stattfindet und daß beide Additionsrichtungen gleichberechtigt sind, d.h. 49 und 51 entstehen als 1 : 1 - Gemisch (gemessene Verteilung 47 : 53). Wenn man berücksichtigt, daß bei Pyrazolen eine Tautomerie vorliegt, ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigt das Enin (E)-1-Cyclododecen-3-in 52; es ist aber interessant, daß beim Einsetzen von ungespannten Eninen wie (Z)-1-Cyclododecen-3-in 53, (E)-1-Cyclopentadecen-3-in 54 und (Z)-1-Cyclopentadecen-3-in 55 keine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Diazomethan stattfindet, selbst dann nicht, wenn man sie bei 30°C mehrere Tage im Autoklaven einem Diazomethanüberschuß aussetzt [51,53].



3.1.4.1. Spektroskopische Untersuchungen von 49 und 51



Im ^{1}H-NMR-Spektrum (400 MHz) sieht man 7 Signalgruppen, wobei die Absorptionen der beiden Isomeren teilweise zusammenfallen. Bei δ=9.18 erscheint ein breites Singulett für die N-H-Protonen - die Integration entspricht 2 Protonen. Bei δ=7.31 und 7.28 sieht man zwei Singuletts für die olefinischen Protonen an C-3. Das Dublett mit dem Schwerpunkt bei δ=6.37 wird den olefinischen Protonen an C-9 von 51 und das Dublett bei 6.33 den olefinischen Protonen an C-4 von 49 zugeordnet. Die Kopplungskonstante ^{3}J beträgt bei 9-H (51) 4,6 Hz und bei 4-H (49) 4,1 Hz. Bei δ=5.83 und 5.62 erkennt man jeweils ein Dublett von Tripletts, wobei das erste dem olefinischen Proton an C-8 (51) und das zweite dem Proton an C-5 (49) zuzuordnen ist. Bei δ=2.83 und 2.63 erscheinen die CH_2-Protonen von C-9 (49) und C-4 (51) und bei δ=2.28 und 2.22 die allylischen Protonen von C-7 (51) und C-6 (49). Zwischen δ=1.84 und 1.64 absorbieren die restlichen aliphatischen Protonen von C-7,8 (49) und C-6,5 (51) als Multiplett. Aus dem Integrationsverhältnis zum Vergleich geeigneter ^{1}H-NMR-Signale wird das Isomerenverhältnis von 49 : 51 zu 47 : 53 bestimmt.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum erkennt man insgesamt 18 Absorptionssignale. Die intensitätsschwachen Signale bei δ=143.2 und 140.7 werden den quartären C-Atomen C-9a (49) bzw. C-9a (51) und die Signale bei δ=118.7 und 115.9 C-3a (51) bzw. C-3a (49) zugeordnet. Im olefinischen Absorptionsbereich erscheinen bei δ=136.6 und 136.1 die Signale für C-3 (49) bzw. C-3 (51) und zwischen δ=133.4 und 119.0 die Absorptionen der olefinischen 8-Ringkohlenstoffatome. Im Aliphatenbereich sieht man zwischen δ=27.4 und 22.6 die erwarteten 8 Absorptionen für die beiden Isomere.

Im Massenspektrum erscheint der Molekülionenpeak bei m/e=148 und aus dem Abspaltungsmuster erkennt man, daß auch hier wie bei 41, 42 und 43 die Fragmentierung am 8-Ring einsetzt. Der 100%-Peak liegt bei m/e=59.

Im IR-Spektrum sieht man bei 3190 und 3130 cm^{-1} die N-H-Valenzschwingungen der Isomeren. Zwischen 3050 und 3020 cm^{-1} erscheinen die =C-H-Schwingungen. Im Bereich zwischen 2920 und 2850 cm^{-1} liegen die C-H-Valenzschwingungen der CH_2-Gruppen und bei 1645 cm^{-1} sieht man die Ringschwingung (C=N/C).
Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

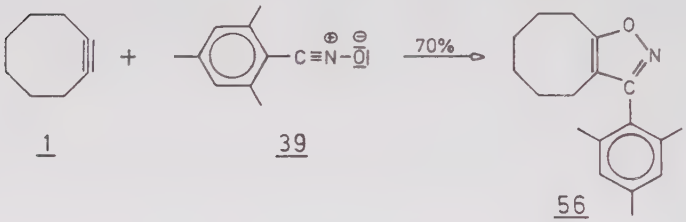
3.2. Cycloadditionen mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Dipolarophile ist wie die 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan eine bequeme Methode, eine Reihe 5-gliedriger Heterocyclen darzustellen [54]. Da die unsubstituierten Nitriloxide zu Dimerisierungen neigen [55], empfiehlt es sich, substituierte Benzonitriloxide zu verwenden. Ich habe mich bei meinen Cycloadditionsreaktionen für das leicht zugängliche 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39 [55,56] entschieden.

3.2.1. Darstellung von 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 56

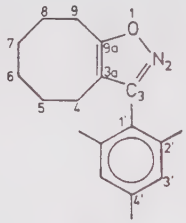
Wenn man Cyclooctin 1 und Mesitylnitriloxid 39 im Molverhältnis

1 : 1 bei Raumtemperatur in Ether rührt, bildet sich nach kurzer Zeit ein Produkt, das nach der üblichen Aufarbeitung (s. 3.1.1.) in einer Ausbeute von 70% isoliert werden kann. Die Substanz ist eine ölige Flüssigkeit, die nicht ohne teilweise Zersetzung destilliert werden kann.



1 39 56

3.2.1.1. Spektroskopische Untersuchungen von 56



56

Im ^{1}H-NMR-Spektrum sieht man bei δ=6.90 ein Singulett, das den beiden aromatischen Protonen entspricht. Das Multiplett bei δ=2.95 steht für die Protonen an C-9. Das Singulett bei δ=2.30 wird der p-CH_3-Gruppe zugeordnet. Bei δ=2.28 erscheint das Multiplett der C-4-Protonen und das Singulett bei δ=2.05 entspricht den 6 Protonen der o-CH_3-Gruppen. Zwischen δ=2.0 und 1.4 sieht man die restlichen CH_2-Protonen von C-5, 6,7 und -8.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheint das quartäre C-3-Atom bei δ= 169.2 und das quartäre C-9a-Atom bei δ=162.7. Die folgenden Signale, δ=138.3 / 137.2 / 128.0 / 125.8 , werden den C-Atomen des aromatischen Ringes zugeordnet und zwar in der Reihenfolge: C-4', C-2', C-3'und C-1'. Das zweite quartäre C-Atom des 8-Ringes - C-3a - erscheint bei δ=113.2. Die Signale im Aliphatenbereich zwischen δ=27.7 und 20.3 entsprechen den Absorptionen von C-4 bis C-9. Bei δ=21.0 sieht man das p-CH_3-Signal und bei δ=19.7 das Signal für die o-CH_3-Gruppen.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak als 100%-Peak bei m/e=269 und die Fragmentierung setzt auch hier zuerst am 8-Ring ein.

Im IR-Spektrum sieht man zwischen 2925 und 2855 cm^{-1} die asymmetrischen CH-Valenzschwingungen der CH_2- und CH_3-Gruppen. Bei 1625 und 1615 cm^{-1} erscheinen deutlich die (C=N/C)-Ringschwingungen; im gleichen Bereich absorbieren auch die Aromaten -C=C- Schwingungen. Bei 1450 cm^{-1} erkennt man die C-H-Beugeschwingungen.
Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

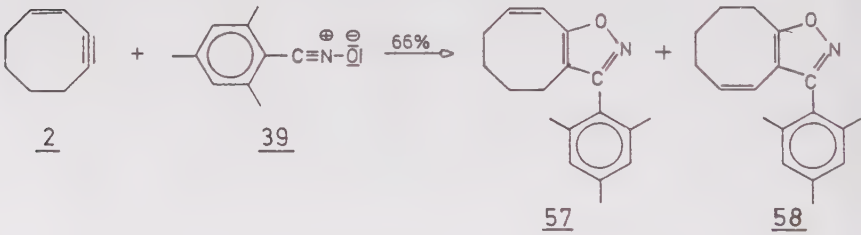
3.2.2. Darstellung von 4,5,6,7-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 57 und 6,7,8,9-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)cycloocta[d]isoxazol 58

Es ist interessant zu untersuchen, ob bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von 39 an 2 die beiden möglichen Additionsrichtungen ebenfalls gleichberechtigt sind, wie es bei der

Addition von Diazomethan an 2 der Fall ist.

Aus der Literatur [54] ist bekannt, daß sich Nitriloxide sowohl an Doppelbindungen als auch an Dreifachbindungen bezüglich der Additionsorientierung sehr selektiv anlagern, wenn diese Mehrfachbindungen ungleich substituiert sind.

Die Ausgangssubstanzen werden bei Raumtemperatur unter Rühren in Ether im Molverhältnis 1 : 1 zusammengegeben und man beobachtet dabei auch hier im Gegensatz zur Addition an 1 eine spontane Umsetzung aufgrund der erhöhten geometrischen Ringspannung von 2. Nach der Trennung des Reaktionsgemisches an einer Kieselgelsäule, bei der unter anderem auch das Trimere von 2 in geringem Ausmaß gefunden wird, erhält man das Isomerengemisch 57/58 in einer Ausbeute von 66%.



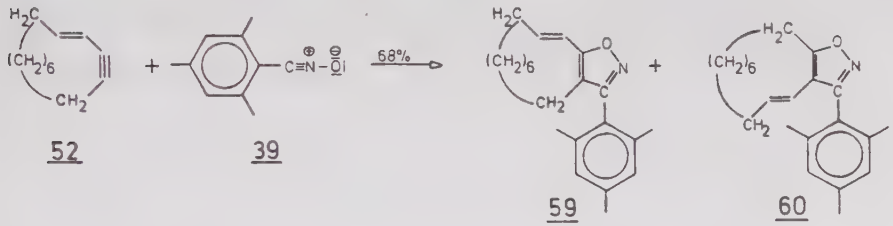
2 39 57 58

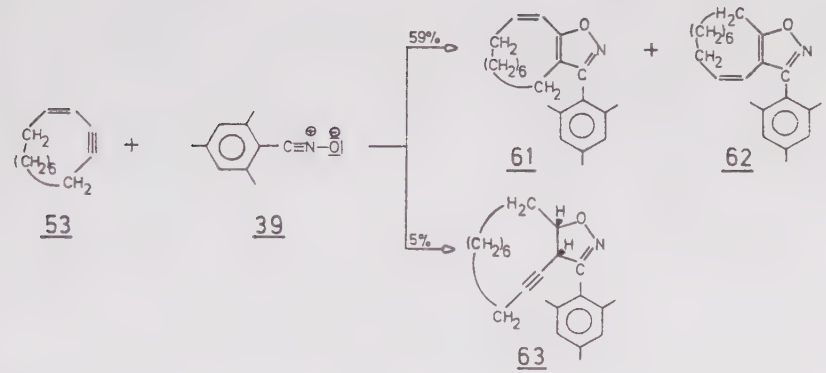
Aus ^{1}H-NMR-Untersuchungen sieht man, daß auch hier wie bei der Reaktion 2 + 38 → 49/51 die Isomeren 57 und 58 in einem Verhältnis von annähernd 1 : 1 (genau 45 : 55) entstehen.

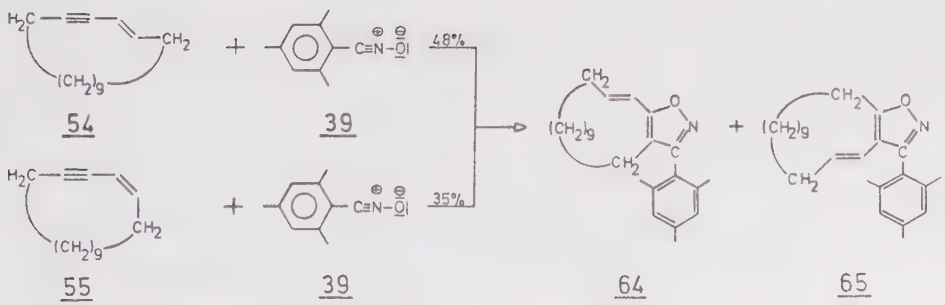
Ein ähnliches Verhalten zeigt die Addition von 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid an das Trans - Enin 52, wobei das Isomerenpaar 59/60 entsteht. Im Gegensatz zum Additionsverhalten von Diazomethan beginnt oberhalb von 60°C auch die Umsetzung der nicht-aktivierten Enine 53, 54 und 55. In siedendem Toluol erhält man aus 53 die entsprechenden cis-Isomeren 61 und 62.

Unter den gleichen Bedingungen bilden sich sowohl aus 54 als auch aus 55 die trans - Isomeren 64 und 65, wobei die cis - trans - Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung in den Addukten selbst stattfindet, wie man durch ein Kontroll-experiment zeigen kann [51,53].

Im Gegensatz zum anellierten 12-Ring ist beim 15-Ring die trans-Konfiguration thermodynamisch begünstigt!

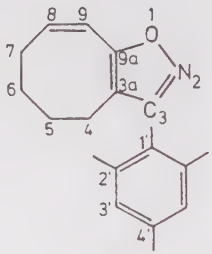




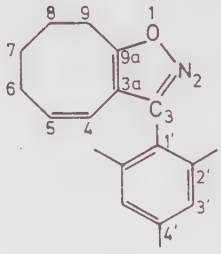


Bei der Addition von 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39 an 53 entsteht in ganz geringem Ausmaß (5%) auch ein Addukt an der Doppelbindung (63). Bis auf diese Ausnahme findet die 1,3-dipolare Cycloaddition sowohl bei den gespannten wie auch bei den ungespannten Eninen an der Doppelbindung statt. Interessant ist, daß bei den ungespannten Eninen die Additionsrichtung des 1,3-Dipols nicht mehr völlig gleichberechtigt ist. Die Isomere 61 und 62 sowie 64 und 65 entstehen im Verhältnis 2 : 1, wobei sich der Nitriloxid-Sauerstoff bevorzugt an C-3 anlagert.

3.2.2.1. Spektroskopische Untersuchungen von 57 und 58



57



58

Im 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum sieht man sehr schön, daß zwei Isomere entstanden sind, und aufgrund des tieffeldverschiebenden Effektes des Sauerstoffatoms kann man die Signale den entsprechenden Isomeren eindeutig zuordnen. Für das Isomere 57 sieht man bei δ=6.92 ein Singulett, das den beiden aromatischen Protonen an C-3' entspricht. Bei δ=6.49 erkennt man ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten ^3J von 10.8 Hz und bei 6.06 ein Dublett von Tripletts - die Signale ent-

sprechen den Protonen an C-9 bzw. C-8 und stellen den AB-Teil eines ABX_2-Systems dar. Bei δ=2.39 erscheint ein Multiplett, das den allylischen Protonen an C-7 zuzuordnen ist und bei δ=2.30 sieht man das scharfe Singulett der p-CH_3-Gruppe. Bei δ=2.18 liegen die Protonen von C-4 als Multiplett und bei δ=2.08 ein scharfes Singulett für die sechs o-CH_3-Protonen. Bei δ=1.80 und 1.68 erscheinen die verbleibenden CH_2-Protonen des 8-Ringes an C-5 und C-6. Das Isomere 58 hat ein Singulett für die aromatischen Protonen bei δ=6.87. Die H-Absorptionen von 4-H und 5-H fallen bei δ=5.69 in einem Multiplett zusammen. Bei δ=2.98 sieht man die zwei Protonen von C-9, durch das benachbarte Sauerstoffatom stark tieffeldverschoben. Bei δ=2.28 erscheint das scharfe Singulett der p-CH_3-Gruppe auf das Multiplett der allylischen Protonen an C-6 bei δ=2.27 aufgesetzt. Das scharfe Singulett bei δ=2.06 kann den sechs o-CH_3-Protonen zugeordnet werden und bei δ=1.98 und 1.68 absorbieren die restlichen CH_2-Protonen von C-7 und C-8.

Die Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum sind aufgrund der Vielzahl der Kohlenstoffatome, insgesamt 36, schwierig zuzuordnen. Die Zuordnung wird im Vergleich zum ^{13}C-Spektrum von 56 getroffen. Zwischen δ=168.8 und 162.5 sieht man vier intensitätsschwache Signale, die den Absorptionen von C-3 und C-9a der beiden Isomeren entsprechen. Bei δ=138.6 erscheinen die Signale für C-4' (57/58) und bei δ=137.4 und 137.2 die Signale für C-2' der Isomeren 57 und 58. Bei δ=135.7 (C-9/57) und 131.5 (C-4/58) bzw. 119.2 und 118.5 (C-8/57 und C-5/58) sieht man die olefinischen Absorptionen der Doppelbindungen in den 8-Ringen. Das intensive Signal bei δ=128.1 kann den

C-Atomen C-3' zugeordnet werden. Bei δ=125.6 erscheint ein ganz schwaches Signal für C-1' und bei δ=115.6 bzw. 112.4 absorbieren die Kohlenstoffatome C-3a. Im Aliphatenbereich sieht man zwei Signalgruppen, die eine zwischen δ=27.3 und 25.9, die andere zwischen δ=22.6 und 19.8; sie entsprechen den C-Atomen der CH_2- bzw. CH_3-Gruppen.

Im Massenspektrum ist der Molekülionenpeak bei m/e=267 auch der 100%-Peak. Das Fragmentierungsmuster stimmt weitgehend mit dem von 56 überein.

Im IR-Spektrum sieht man bei 3023 cm^{-1} die aromatische C-H-Schwingung und zwischen 2930 und 2865 cm^{-1} die C-H-Valenzschwingungen der CH_2- und CH_3-Gruppen. Bei 1615 cm^{-1} sind deutlich die Absorptionen der C=N/C-Ringschwingungen sichtbar.
Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

3.3. Diskussion der 1,3-dipolaren Cycloadditionen

Beim Vergleich der 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktionen mit Diazomethan 38 und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39 sieht man zwei Unterschiede. Erstens addiert sich 39 im Gegensatz zu 38 auch an Alkine ohne geometrische Ringspannung. Dabei kann neben der Dreifachbindung interessanterweise in ganz geringem Umfang auch die Doppelbindung reagieren. Zweitens zeigt die Isoxazolbildung aus den ungespannten Eninen 53 - 55 eine 2 : 1 - Regioselektivität, während sie bei den gespannten Eninen 2 und 52 genauso wie die Pyrazolbildung im statistischen Verhältnis 1 : 1 verläuft.

Die meisten in der Literatur beschriebenen 1,3-dipolaren Cycloadditionen des Diazomethans sind HOMO (Dipol) - LUMO (Dipolarophil) - kontrolliert. Voraussetzung dafür ist ein tiefliegendes LUMO des Dipolarophils, wie es durch elektronenziehende Substituenten garantiert wird. Fehlen solche Substituenten, so wird die Reaktion langsam oder kommt ganz zum Erliegen. Allerdings ist eine "Umpolung" grundsätzlich möglich, so daß bei elektronenreichen Dipolarophilen die LUMO (Diazomethan) - HOMO (Dipolarophil) - Wechselwirkung entscheidend wird. Bei den Cycloalkinen 1, 2, 52 und 3 bewirkt die geometrische Ringspannung eine energetische Anhebung des in-plane-π-Orbitals der Dreifachbindung. Die HOMO (Dipolarophil) - LUMO (Diazomethan) - Wechselwirkung gewinnt dadurch eine zur HOMO (Diazomethan) - LUMO (Dipolarophil)-Wechselwirkung vergleichbare Relevanz. Die Aktivierungsschwelle für die Cycloadditionen von Diazomethan an gespannte Cycloalkine ist dementsprechend im Vergleich zur Reaktion mit ungespannten Cycloalkinen stark herabgesetzt.
Abbildung 3.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

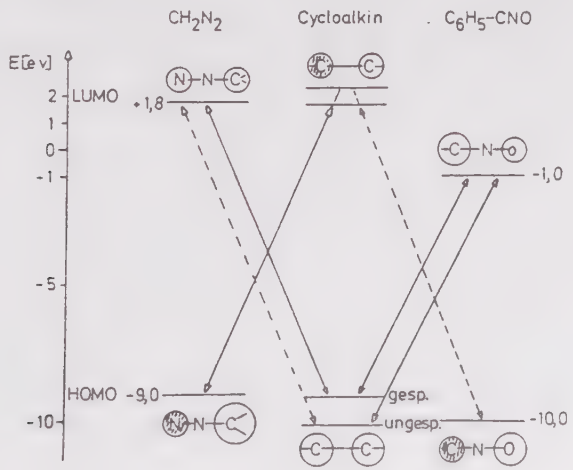


Abb. 3.2: Schematisches Diagramm der Grenzorbitalwechselwirkung für die 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Diazomethan und Benzonitriloxid an gespannte und ungespannte Cycloalkine. Energetisch günstige Wechselwirkungen sind mit durchgezogenen Pfeilen, ungünstige mit gestrichelten Pfeilen wiedergegeben. Zu den Orbitalenergien der Cycloalkine vgl. das Kap. Photoelektronenspektroskopie (Kap. 6.)

Mit 39 wurde als zweiter Dipol ein System gewählt, das infolge seines tiefliegenden LUMO von vornherein zur Wechselwirkung LUMO (Dipol) - HOMO (Dipolarophil) tendiert. Aus Abb. 3.2. wird ersichtlich, daß als Reaktionspartner gespannte und ungespannte Cycloalkine in Frage kommen, wobei der kleinere energetische Abstand im gespannten Fall die höhere Reaktionsgeschwindigkeit erklärt. Die bei den Cycloadditionen von 38 und 39 neu geknüpften Bindungen sind C-C-, C-N- oder C-O- Bindungen. Neben den Orbitalkoeffizienten c spielen für die Wechselwirkung der Orbitale auch die jeweiligen Resonanzintegrale ß der C-,N- oder O-Atomorbitale eine Rolle. Bei den Orbitalen der Dipole wurden in Abb.3.2.also die $(c\beta)^2$-Werte [39,40,54] berücksichtigt. Als HOMO (Cycloalkin) wird das in der Reaktionsebene liegende π-Orbital der Dreifachbindung genommen (s. Abb.3.3.)

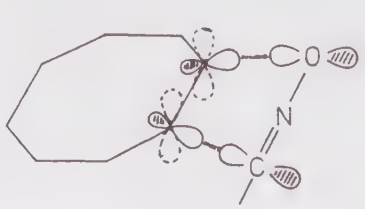


Abb. 3.3.: Wechselwirkung zwischen dem in-plane-π-Orbital des Cycloalkins mit dem LUMO des Nitriloxids.

Es muß keinesfalls das höchste im Grundzustand tatsächlich besetzte Orbital sein. Bei den konjugierten Eninen liegt das HOMO der Reaktionsebene senkrecht zu den Orbitalen des "Dien"-Teils; d.h. der Einfluß der benachbarten Doppelbindung auf das HOMO ist gering. Wenn sich aber die Orbitalkoeffizienten an den beiden acetylenischen Kohlenstoffatomen nur ganz wenig unterscheiden, dann wird auch nur eine geringe Regioselektivität zu erwarten sein. Das experimentelle Ergebnis zeigt, daß dies bei den gespannten und sehr reaktiven Eninen 2 und 52 der Fall ist und keine Additionsorientierung bevorzugt ist. Bei den weniger reaktiven, ungespannten Systemen 53 - 55, tritt eine geringe Regioselektivität bei den Cycloadditionen an 39 auf; d.h., daß sich hier die Orbitalkoeffizienten der beiden acetylenischen Kohlenstoffatomen etwas mehr unterscheiden als bei 2 und 52 und sich das C-Atom des Nitriloxids, das den höchsten Atomorbitalkoeffizienten trägt, bevorzugt an das acetylenische Kohlenstoffatom mit dem höheren Atomorbitalkoeffizienten addiert [40].

4. Cycloadditionen von σ-Komponenten an cyclische Acetylene

Die hohe chemische Reaktivität von Molekülen, die gespannte Bindungen enthalten, ist von beträchtlichem experimentellen und theoretischen Interesse. Quadrocyclan 11 und Benzvalen 12 stellen solche hochreaktiven Substanzen dar, wobei bei Benzvalen bezüglich des Reaktionsverhaltens zu berücksichtigen ist, daß neben dem Bicyclobutansystem auch eine Doppelbindung im Molekül vorhanden ist.

11

12

Setzt man Quadrocyclan mit ethylenischen und acetylenischen Dienophilen um, erhält man mit einer erstaunlichen Regio- und Stereoselektivität exo-Tricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]-7-nonenderivate 66 [14-18].

11 66

Aufgrund dieser beobachteten Regio- und Stereoselektivität wird für diese "Bishomodienreaktion" ein konzertierter Mechanismus [14] angenommen, was auch durch MINDO/2 - Berechnungen [15,57] bestätigt werden konnte. Wenn man die Orbitalkorrelationsdiagramme [14] betrachtet, sieht man, daß die exo-Cycloaddition thermisch erlaubt und die homo-endo-Cycloaddi-

tion verboten ist. (s. Abb. 4.1.)

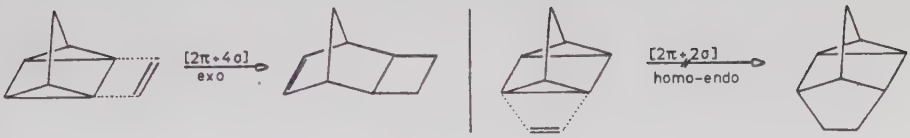


Abb. 4.1.: Erlaubte exo- und verbotene homo-endo-Cycloaddition an Quadrocyclan.

Somit verläuft hier die Cycloaddition genau umgekehrt wie bei Norbornadien, wo die homo-endo-Cycloaddition erlaubt und die exo-Addition verboten ist [14,58]. Die [2π + 4σ]-Cycloaddition an Quadrocyclan konkurriert allerdings bei höheren Temperaturen mit der symmetrieverbotenen [2σ + 2σ]-Cycloreversion zu Norbornadien 67 (s.Abb. 4.2.).

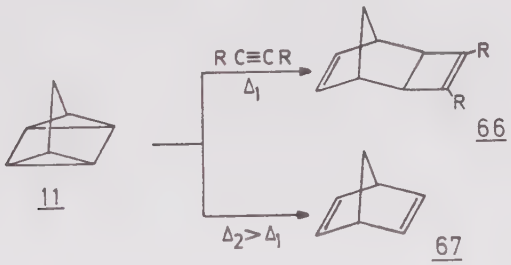
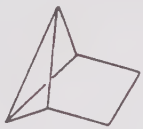


Abb. 4.2.: [2π + 4σ]-Cycloadditionen an Quadrocyclan und die konkurrierende [2σ + 2σ]-Cycloreversion.

Die Chemie des Benzvalens 12 hat, nachdem es durch den Syntheseweg von Katz, Wang und Acton [59,60] in präparativ interessanten Mengen zugänglich wurde, eine rasante Entwicklung erfahren. In dem hochgespannten Kohlenwasserstoff verleiht die Wechselwirkung des σ-Systems mit der Doppelbindung dieser

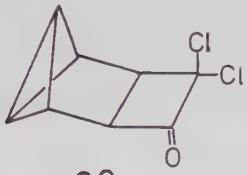
eine außerordentliche Reaktivität. Benzvalen zählt - was die Umsetzung mit elektronenarmen Substraten betrifft - zu den reaktivsten Olefinen. Darüber hinaus ist es difunktionell, da nach einer Addition an das π-System die Ringspannung des σ-Systems die Triebkraft für Umlagerungs- oder weitere Anlagerungsreaktionen bereitstellt. Elektrophile, die sich mehrstufig an Benzvalen addieren, können dessen σ- oder π-System angreifen. Konzertierte Additionen dagegen finden nur an der Doppelbindung statt und die dabei entstehenden Produkte enthalten das Kohlenstoffgerüst des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexans 68 [19,61].



68

Damit übereinstimmend kann man aus Photoelektronenspektren [62] und quantenmechanischen Rechenverfahren [63] ersehen, daß das HOMO des Benzvalens weitgehend π-Charakter aufweist. Deshalb sollten Frontorbital-kontrollierte elektrophile Additionen an der olefinischen Doppelbindung von Benzvalen unter Erhalt der Bicyclobutaneinheit erfolgen [64]. Für die Reaktivität der Doppelbindung in Benzvalen gibt es in der Literatur zahlreiche Beispiele [19]. In Bezug auf meinen Versuch einer Addition von Cyclooctin an Benzvalen ist es interessant, daß bisher kein Beispiel einer direkten Addition eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes an Benzvalen bekannt ist. Die bisher einzig bekannte Addition einer C-C-Mehrfachbindung an Benzvalen ist die [2π + 2π]-Cycloaddition von Dichlorketen, wobei mit hoher

Ausbeute 8,8-Dichlortetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]-octan-7-on 69 entsteht [65,66].



69

70

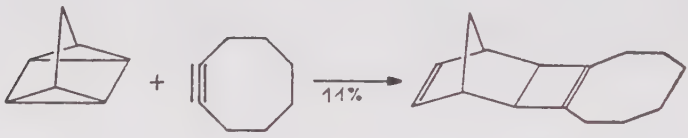
Auch wenn der C_8H_8-Kohlenwasserstoff Tetracyclo[4.2.0.0.^{2,4}0^{3,5}] oct-7-en 70 den Anschein erweckt, er sei durch eine [2 + 2]-Cycloaddition aus Benzvalen und Acetylen entstanden, so ist er doch das Produkt einer vierstufigen Synthese [66].

4.1. [2π + 4σ]-Cycloaddition von Cyclooctin an Quadrocyclan

Aufgrund der bekannten [2π + 4σ]-Cycloadditionen oder auch "Bishomodienadditionen" von offenkettigen elektronenarmen Acetylenen an Quadrocyclan (s. Kap. 4. und die dort zitierte Literatur) sollte solch eine Reaktion auch mit gespannten Cycloalkinen stattfinden. Die erhöhte Reaktivität der gespannten Cycloalkine birgt natürlich auch eine Gefahr in sich: wie bei dem früheren Versuch einer [2π + 2π + 2π]-Cycloaddition von Cyclooctin 1 an Norbornadien 67 schon gesehen wurde [67], laufen an Stelle der gewünschten Addition leicht Oligomerisationsreaktionen ab, d.h. die gewünschte Cycloaddition kann nur dann stattfinden, wenn die freie Aktivierungsenthalpie für die Oligomerisation des Cycloalkins höher ist, als die für die [2π + 4σ]-Cycloaddition.

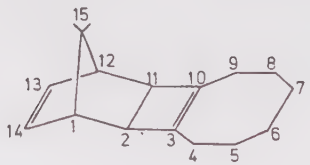
4.1.1. Darstellung von Tetracyclo[10.2.1.0 ^{2,11}.0 ^{3,10}]penta-
. deca-3 ^{10},13-dien 71

Quadrocyclan 11, photochemisch aus Norbornadien 67 mit Hilfe des Triplettsensibilisators Acetophenon hergestellt [68], wird mit Cyclooctin 1 im Molverhältnis 2,6 : 1 umgesetzt (40 Stunden bei 90°C am Rückfluß) und anschließend an einer Kieselgelsäule mit Petrolether (30-50°C) chromatographiert. Das gewünschte Produkt wird als erste Fraktion eluiert.



11 1 71

4.1.2. Spektroskopische Untersuchungen von 71



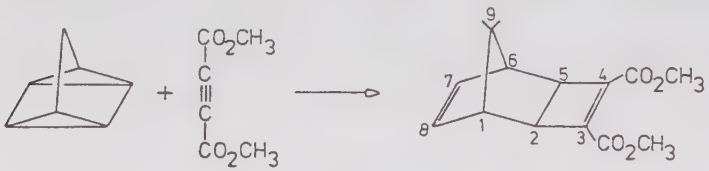
71

Im 400 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum sieht man 7 Signalgruppen in einem Intensitätsverhältnis von 2 : 2 : 4 : 2 : 8 : 1 : 1. Bei δ= 6.04 erscheinen die olefinischen Protonen von C-13 und C-14 als Triplett mit einem Linienabstand von 1.7 Hz. Das Multiplett bei 2.07 wird aufgrund der Integration den allylischen

8-Ringprotonen an C-4 und C-9 und das pseudo - Singulett bei 2.03 den Protonen an C-2 und C-11 zugeordnet. Das Fehlen der ^3J - Kopplung zwischen 1- und 2-H spricht für die exo-Anordnung des 8-Ringes [16,17]. Die Methylenprotonen an C-5,-6, -7 und -8 absorbieren als Multiplett zwischen 1.63 und 1.48. Die Brückenprotonen an C-15 sieht man getrennt, wobei das anti-Proton, das Proton über der Doppelbindung, bei etwas tieferem Feld als Multiplett bei δ=1.36 und das syn-Proton als Multiplett bei 1.19 erscheinen. Durch vergleichende spektroskopische Untersuchungen mit exo-Tricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]-nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester 73 (s. Kap. 4.1.3.) wird die exo-Ständigkeit des Vierrings und die Zuordnung der syn- und anti-Protonen in 71 bestätigt.
Aufgrund der Symmetrie in 71 sind im ^{13}C-NMR-Spektrum 8 Signale zu erwarten. Diese konnten über ein partiell entkoppeltes ^{13}C-off resonance-Spektrum den entsprechenden C-Atomen zugeordnet werden. Die quartären C-Atome C-3 und C-10 absorbieren bei tiefstem Feld bei δ=142.4. Die beiden anderen Doppelbindungs-C-Atome sieht man bei 135.4. Bei δ=44.7 erscheinen die Brückenkopf-C-Atome C-1 und C-12, bei δ=40.0 das Brückenatom C-15. Das Signal direkt daneben bei 38.4 wird mittels off resonance-Spektrum (Dublett) den C-Atomen C-2 und C-11 zugeordnet. Die verbleibenden 3 Signale bei δ=28.2 / 26.9 und 24.3 entsprechen den 8-Ring-C-Atomen C-4 bis C-9.
Das Massenspektrum gibt einen weiteren Hinweis auf das Cycloaddukt 71. Der Molekülionenpeak liegt bei m/e=200, und das Abspaltungsmuster spricht mit seinen typischen aliphatischen Fragmenten für einen kontinuierlichen Abbau des 8-Ringes.

4.1.3. Darstellung und Untersuchung der Vergleichssubstanz exo-Tricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]-nona-3,7-dien-3,4-dicarbonsäure-dimethylester 73

73 wird nach Eberbach [69] aus Quadrocyclan 11 und Acetylendicarbonsäuredimethylester 72 hergestellt.



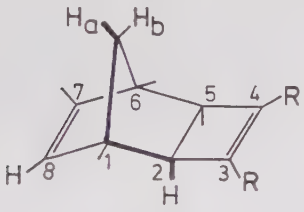
11 72 73

Zur Untersuchung der exo-Anordnung des Vierrings wird ein NOE (Nuclear Overhauser Effect)-Differenzspektrum angefertigt. Dabei können die durch Einstrahlen in das Resonanzsignal eines bestimmten Kernes auftretenden Intensitätsunterschiede anderer Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum wichtige Aussagen über die Struktur des Moleküls erbringen [70] und zwar aufgrund der Tatsache, daß der Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur longitudinalen Relaxationszeit zweier Kerne, die im Molekül den Abstand r voneinander haben, proportional zum Faktor $1/r^6$ ist. Das heißt, je weiter zwei Kerne voneinander entfernt sind, desto geringer ist die Intensitätszunahme für dieses Kernpaar im Spektrum.

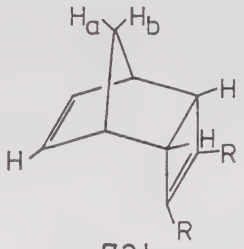
Beim Einstrahlen in das Signal der Protonen an C-2 sieht man einen Intensitätszuwachs nicht nur beim benachbarten Proton 1-H, sondern auch bei den olefinischen Protonen 8-H. Das ist nur mit der exo-Konfiguration zu vereinbaren. Bei der endo-Konfiguration sollte dagegen das Brückenproton H_b einen Intensitätsgewinn durch den Kern-Overhauser-Effekt erfahren.

Das ist nicht der Fall.

Eine Unterscheidung zwischen den Brückenprotonen H_a und H_b ist mit Hilfe des INDOR - Effektes möglich, der bei diesem Experiment zusätzlich auftritt. An der Stelle der H_a-Absorption erhält man positive und negative Linien (Dispersionssignale), die der progressiven und regressiven Verknüpfung der Übergänge entsprechen. Die W-Anordnung der Kopplung $^4J_{H_a,H_2}$ bewirkt aber dabei die größere Kopplungskonstante. $^4J_{H_b,H_2}$ ist nicht erkennbar!



73a
exo



73b
endo

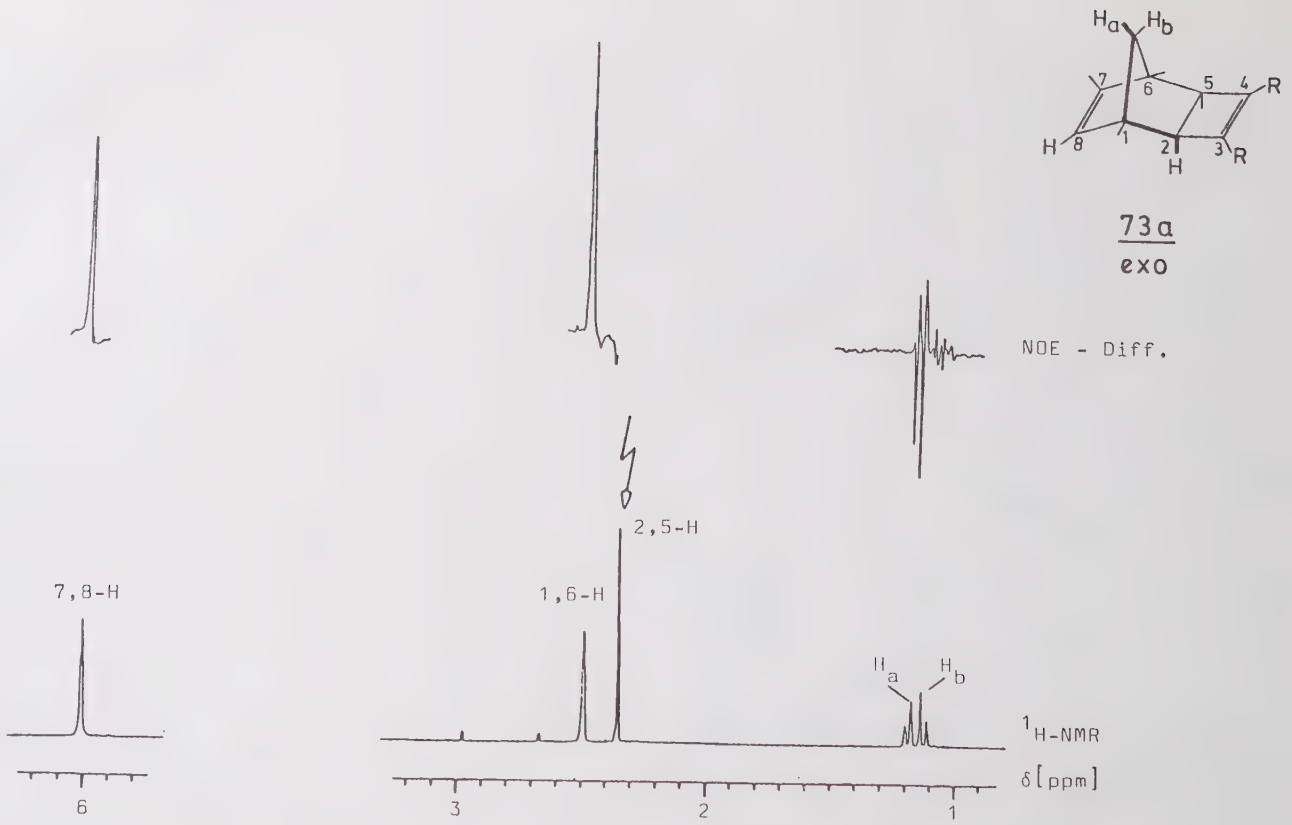
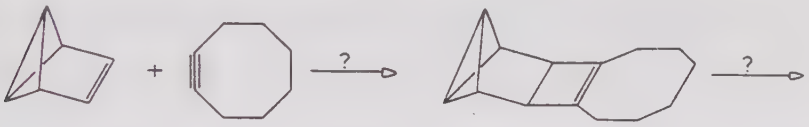


Abb. 4.3.: ^{1}H-NMR- und NOE-Differenzspektrum von 73

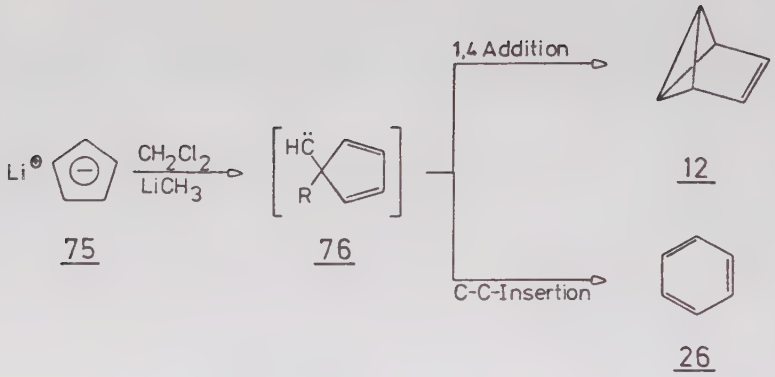
4.2. Versuch einer Cycloaddition von Cyclooctin 1 an Benzvalen 12

Wie schon in Kap. 4.1. erwähnt wurde, ist bisher kein Beispiel einer Addition eines reinen ungesättigten Kohlenwasserstoffes an Benzvalen bekannt. Es ist nun interessant zu untersuchen, ob die aufgrund seiner geometrischen Ringspannung erhöhte Reaktivität des Cyclooctins ausreicht, um mit dem seinerseits höchst reaktionsfreudigen Benzvalen zu reagieren.



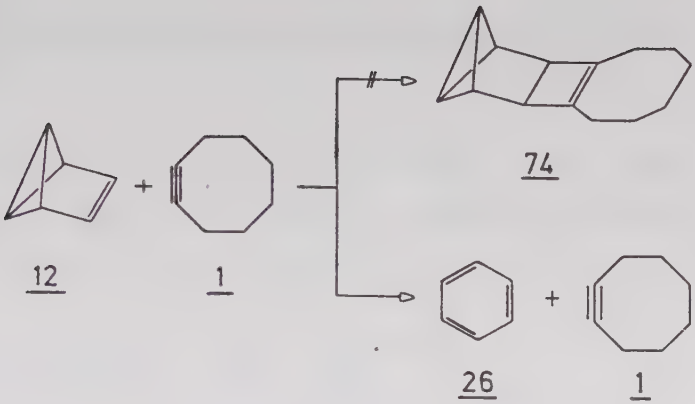
12 1 74

Diese Reaktion ist zwar als $[\pi^2s + \pi^2s]$-Cycloaddition nach den Regeln von Woodward und Hoffmann thermisch verboten, aber durch den hohen Energieinhalt beider Substanzen besteht vielleicht die Möglichkeit zu einem alternativen Mechanismus. Eine Reaktion an der Bicyclobutaneinheit des Benzvalens scheint aufgrund der bisherigen Untersuchungen [19] zwar unwahrscheinlich, ist aber auch nicht von vornherein völlig auszuschließen. Das Benzvalen wird nach der Methode von Katz und seinen Mitarbeitern [59,60] hergestellt, wobei Lithiumcyclopentadienid 75 mit dem carbenoiden System Dichlormethan/Alkyllithium hauptsächlich zu 12 reagiert. Als Zwischenstufe dürfte das Cyclopentadienylcarben 76 auftreten, das einerseits unter Ringerweiterung Benzol bildet und andererseits in der Hauptreaktion durch eine 1,4-Addition zu 12 zyklisiert.



75 76 12 26

Um den Reaktionsverlauf der versuchten Cycloaddition von Cyclooctin an Benzvalen NMR-spektroskopisch verfolgen zu können, wird das Benzvalen nach Zusatz von $CDCl_3$ durch vorsichtiges Abziehen im Vakuum zu etwa 90% vom Ether befreit. Das 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum zeigt für Benzvalen drei Multipletts bei δ= ~ 5.85 / 3.72 und 1.99, die alle gleich integrieren. Man erkennt auch im Spektrum, daß als Nebenprodukt Benzol entstanden ist. Anschließend wird diese Benzvalenlösung mit Cyclooctin versetzt, bei Raumtemperatur gerührt und in bestimmten Zeitabständen NMR-spektroskopisch kontrolliert. Bei diesen Untersuchungen sieht man, daß Benzvalen erstaunlich lange haltbar ist - auch nach drei Tagen bei Raumtemperatur ist es im NMR-Spektrum noch gut zu sehen. Eine Umsetzung mit Cyclooctin ist nicht zu erkennen, dafür aber ein Ansteigen der Benzolkonzentration in der Reaktionslösung. Das heißt, daß bei Benzvalen die freie Aktivierungsenthalpie für die Isomerisierung zu Benzol niedriger ist als die für die Cycloaddition an Cyclooctin.



Die thermische Isomerisierung von 12 nach 26 ist seit der Darstellung des Benzvalens bekannt, aber die mechanistischen Voraussetzungen für diesen Prozeß sind unterschiedlich diskutiert worden. Dewar [72] beschrieb diesen Prozeß als verboten, da er eine disrotatorisch-disrotatorische Öffnung der Bicyclobutaneinheit erfordert. Es hat sich aber gezeigt [71,73], daß die Isomerisierung offenbar doch eine "erlaubte" Reaktion ist, da die Elektronen der Doppelbindung an der Ringöffnung teilhaben und wir so im Endeffekt einen 6-Elektronenprozeß vorliegen haben. Abb.4.4. zeigt die mit MINDO/3 [71] berechnete Geometrie für Benzvalen 12 und für den Übergangszustand 77 der Umwandlung von Benzvalen zu Benzol.

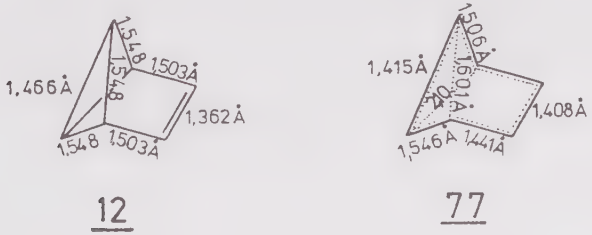


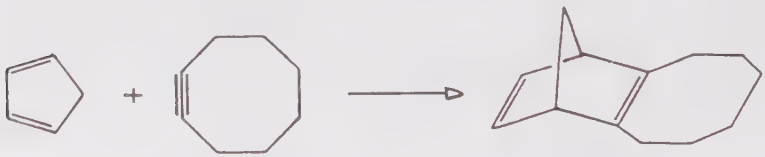
Abb.4.4.: Berechnete Geometrie für Benzvalen 12 und den Übergangszustand 77 [71]

4.2.1. Darstellung von Tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9),11-dien 79

Beim Versuch der Cycloaddition von Cyclooctin an Benzvalen ist ein Nebenprodukt entstanden, dem aufgrund spektroskopischer Untersuchungen die Struktur 79 zugeschrieben werden kann.

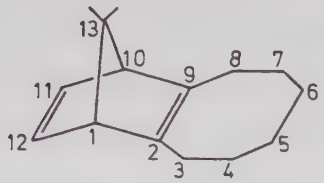
79

Das bedeutet, daß sich das Cyclooctin mit bei der Benzvalensynthese nicht vollständig verbrauchtem Cyclopentadien 78 in einer [2π + 4π]-Cycloaddition umgesetzt hat. Die Reaktion wurde daraufhin gezielt durchgeführt, indem frisch destilliertes Cyclopentadien 78 und Cyclooctin 1 in Ether bei Raumtemperatur 2 Tage gerührt wurde. Danach wurde an einer Kieselgelsäule mit Petrolether (30-50°C) chromatographiert.



78 1 79

4.2.1.1. Spektroskopische Untersuchungen von 79



79

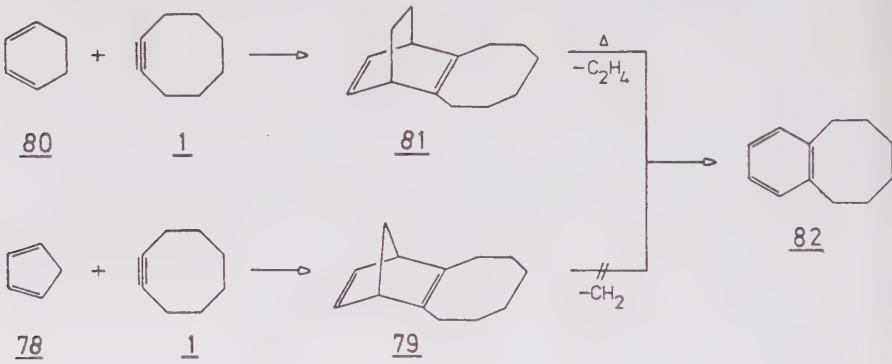
Im ^{1}H-NMR-Spektrum sieht man bei 6.72 ein Triplett, das den olefinischen Protonen 11- und 12-H entspricht. Bei 3.18 erscheint das Signal für die Brückenkopfprotonen 1- und 10-H, bestehend aus 5 Linien. Die Multipletts bei 2.44 - 2.19 und 1.45 - 1.30 können den allylischen Protonen 3- und 8-H bzw. den restlichen 8-Ringprotonen 4-,5-,6-,7-H zugeordnet werden. Dazwischen liegt bei 1.88 ein sehr komplexes Signal; es ist ein Quartett von Triplett mit einer ^{2}J-Kopplung von 5.5 Hz und einer ^{3}J-Kopplung von 1.5 Hz. Es ist die Absorption der beiden Brückenprotonen 13-H_2.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum sieht man aufgrund der Symmetrie in 79 nur 7 Signale: Bei 146.2 die Absorption der quartären C-Atome C-2 und -9 und bei 142.1 die H-tragenden C-Atome C-11 und -12. Das Brücken-C-Atom erscheint bei sehr tiefem Feld: δ=72.0. Bei 56.1 erkennt man die Brückenkopf-C-Atome C-1 und -10 und bei 28.1 /26.7 und 25.9 die Absorptionen der 8-Ring-C-Atome.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülionenpeak bei m/e=174 und den 100%-Peak bei m/e=104. Das Abspaltungsmuster deutet auch hier darauf hin, daß, wie bei allen von mir bisher dargestellten Verbindungen mit einem 8-Ring als Strukturelement, die Fragmentierung am 8-Ring einsetzt.

Das IR-Spektrum ist im experimentellen Teil abgebildet.

79 reiht sich ein in eine Serie von Tricyclen, die bezüglich ihrer Aromatisierungstendenz untersucht werden [74,75]. Bei der Aromatisierung nach der Alder-Rickert-Regel [76] ist entscheidend, daß energiearme Bruchstücke wie CO, CO_2, SO_2, N_2 oder C_2H_4 entstehen und daß möglichst wenig Bindungen gebrochen werden müssen. Die Untersuchungen ergeben, daß 79 im Gegensatz zu z.B. 81 nicht zur Aromatisierung befähigt ist.



Bei der Aromatisierung von 79 zu 82 müßte Methylen abgespalten werden und das ist ein sehr energiereiches Spaltstück. Die Energiebarriere $\Delta G_3^{\neq}$ in Gleichung 4.1. ist zu hoch.

$$78 + 1 \underset{\Delta G_2^{\neq}}{\overset{\Delta G_1^{\neq}}{\rightleftharpoons}} 79 \xrightarrow{\Delta G_3^{\neq}} 82 \qquad \text{Gl. 4.1.}$$

Bei starkem Erhitzen erfolgt hier eher die Retrodiensynthese.

5. Photoelektronenspektroskopie

Die Konformationsanalyse über die ^{1}H-NMR-Spektroskopie liefert die mit der semiempirischen Quantenmechanik vorhergesagten Konformationen der Cycloalkenine 2, 3 und 4 [9,11]. Es soll nun anhand photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen einerseits der Einfluß der Einführung von Doppelbindungen in das Cyclooctinsystem untersucht und andererseits der interessanten Frage nach einer eventuell auftretenden Homoaromatizität [32] bei 4 nachgegangen werden. Die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen sprechen gegen eine signifikante Homoaromatizität bei 4, aber die Photoelektronenspektroskopie liefert ein noch viel direkteres Bild der elektronischen Struktur.

5.1. Allgemeines

In der Photoelektronenspektroskopie (PES) werden die vertikalen Ionisationspotentiale des j-ten Molekülorbitals nach dem Koopmans'schen Theorem [77] in erster Näherung der negativen MO-Energie $-\varepsilon_j$ gleichgesetzt.

$$I_{v,j} = -\varepsilon_j$$

Eine große Anzahl vorliegender Untersuchungen [78,79] hat gezeigt, daß die Annahme für Kohlenwasserstoffe sinnvoll ist. Deshalb eignet sich die PES zur Untersuchung von Orbitalwechselwirkungen [80], und da die Orbitalwechselwirkungen konformationsabhängig sind, kann man mit der PES auch Konformationsanalysen durchführen. Voraussetzung für die Konformations-

analyse ist die zweifelsfreie Zuordnung der beobachteten Ionisationsbanden zu bestimmten Orbitalen. Die Interpretation von PE-Spektren ist auf den Bereich niederer Energie beschränkt, da dort das PE-Spektrum noch hinreichend einfach ist.
Für die Lage und das Aussehen der PE-Banden sind viele verschiedene Faktoren verantwortlich. Es sind dies: Through space-Wechselwirkungen [80,81], through bond-Wechselwirkungen [80], konjugative Wechselwirkungen und damit zusammenhängend auch eine Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel zwischen den Molekülorbitalen [82,83].

5.2. Photoelektronenspektren von 2 - 4*

In Abb. 5.1. sieht man die PE-Spektren der Verbindungen 2 - 4. Da im Spektrum von 3 noch etwas vom ursprünglichen Lösungsmittel Dichlormethan gefunden wurde, ist das PE-Spektrum von CH_2Cl_2 in etwa derselben Konzentration darunter abgebildet.

Die aus den semiempirischen Rechenverfahren MINDO/3 [84], MNDO [85] und HAM/3 [86] berechneten Orbitalenergien für die optimierten Geometrien sind in Tab. 5.1. den PE-spektroskopisch ermittelten Ionisierungsenergien gegenübergestellt. Dabei bezeichnen die in der Tabelle verwendeten Symbole π_x und π_z die beiden senkrecht aufeinanderstehenden π-Orbitale der Dreifachbindung. Die Symbole π^+ und π^- stehen für die vertikalen Ionisierungsenergien der π^+ und π^- - Linearkombinationen der Doppelbindungs-π-Orbitale. Für die Rechenverfahren liegt der Ursprung des dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystems im Mittelpunkt der auf der y-Achse liegenden Dreifachbindung.

Man sieht, daß die experimentell ermittelten Ionisierungsenergien in etwa mit den berechneten Orbitalenergien übereinstimmen - zumindest was die Reihenfolge der Orbitale betrifft. Bei einem Vergleich der Rechenverfahren untereinander fällt auf, daß die von MINDO/3 und HAM/3 vorhergesagten Orbitalenergien der beiden obersten Orbitale viel näher bei den gemessenen Werten liegen als die von MNDO.

*An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Gleiter (Heidelberg) für die Bereitstellung des PE-Spektrometers und die Diskussion der Photoelektronenspektren danken. Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn Flatow und Herrn Dipl.-Chem. Schäfer für die MINDO/3-Berechnungen.

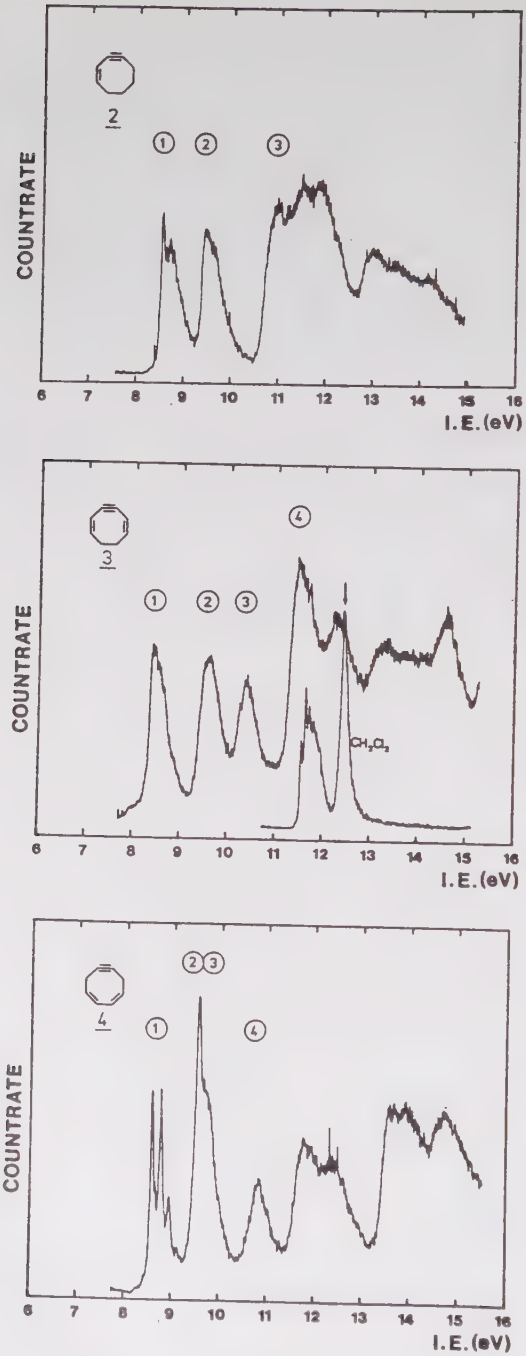


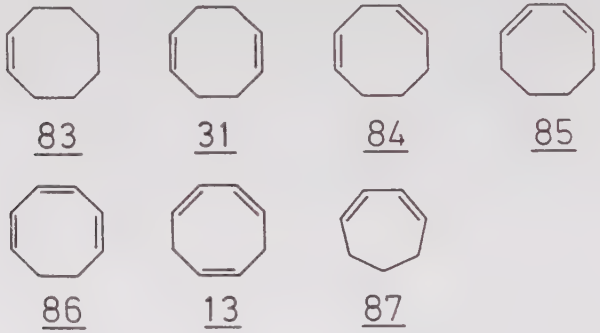
Abb. 5.1.: PE-Spektren von 2 - 4.

Verbindung	Zuordnung	$I_{v,j}$	MINDO/3	MNDO	HAM/3
	π^-	8.55	- 8.76	- 9.31	- 8.25
	π_x	9.48	- 9.38	-10.37	- 9.35
	π^+	10.88	-11.24	-11.67	-10.45
	π^-	8.75	- 8.83	- 9.17	- 8.38
	π_x	9.53	- 9.30	-10.35	- 9.40
	π_z	9.60	- 9.69	-10.47	- 9.04
	π^+	10.80	-11.43	-11.29	-10.42
	π^-	8.4	- 8.39	- 8.99	- 8.26
	π_x	9.6	- 9.28	-10.08	- 9.38
	π_z	10.37	- 9.96	-10.62	- 9.91
	π^+	11.45	-12.30	-12.35	-11.22

Tab. 5.1.: Gemessene vertikale Ionisierungsenergien und berechnete Orbitalenergien von 2 - 4
Werte in eV

5.3. Interpretation der PE-Spektren durch Vergleich mit verwandten Verbindungen

Die Interpretation der PE-Spektren von 2 - 4 geschieht durch Spektrenvergleich mit Cycloalkenen [82], die entsprechende Teilstrukturen der gemessenen Cycloalkine enthalten.



Die experimentell ermittelten vertikalen Ionisationspotentiale $I_{v,j}$ [82,87] für die π-Orbitale der Kohlenwasserstoffe 13, 31, 83 - 87 sind in Tab. 5.2. wiedergegeben.

	83	31	84	85	86	13	87
$I_{v,j}$	8.98	9.06	8.81	8.68	8.37	8.98	8.3
					9.48	9.28	
			9.47	10.00	10.61	9.92	10.6

Tab. 5.2.: Vertikale Ionisationspotentiale $I_{v,j}$ der Kohlenwasserstoffe 13, 31, 83 - 87.

5.3.1. PE-Spektrum von 1-Cycloocten-3-in 2

Ausgangspunkt für den Spektrenvergleich ist das PE-Spektrum von Cycloocten 83. Die Bande bei 8.98 eV kann einer Ionisation aus dem π-Orbital zugeordnet werden. Bei Einführung einer zweiten Doppelbindung ist zu erwarten, daß durch Wechselwirkungen zwischen den π-Orbitalen eine Aufspaltung in eine bindende und eine antibindende Kombination der beiden Doppelbindungen auftritt. Dies ist bei den Cyclooctadienen 84 und 85 der Fall, wie man aus dem Korrelationsdiagramm (Abb. 5.2.) und der Tabelle 5.2. sieht. Für das 1,5-Cyclooctadien 31 dagegen ist keine Aufspaltung zwischen den zwei π-Banden zu erkennen ($\Delta\varepsilon < 0.2$eV). Die berechnete Aufspaltung beträgt 1,67 eV [81]. Diese Aufspaltung wird aber rückgängig gemacht durch die Überlagerung der through space-Wechselwirkung mit einer through bond-Wechselwirkung zwischen den bindenden π-Orbitalen und σ-Orbitalen gleicher Symmetrie, so daß wir im Endeffekt zwei beinahe entartete π-Orbitale vorfinden [81,82].

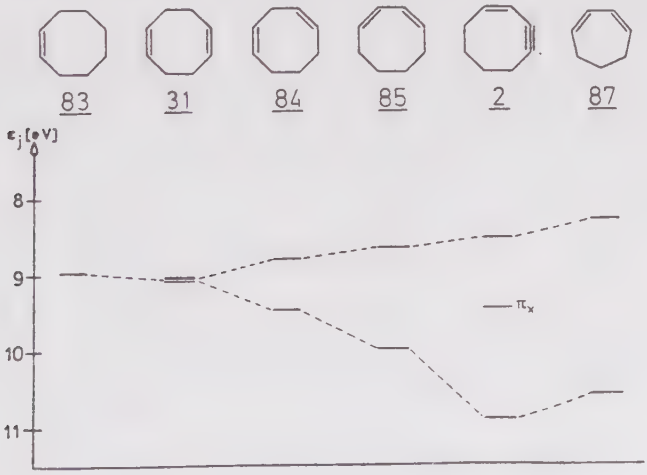


Abb. 5.2.: Korrelationsdiagramm der π-Orbitale verschiedener

Die Aufspaltung bei 84 ($\Delta\varepsilon$ = 0.66 eV) ist repräsentativ für eine Homokonjugation [82] und bei 85 haben wir den größten Energieunterschied zwischen bindender und antibindender Linearkombination der Doppelbindungen für 8-Ring-Diene: $\Delta\varepsilon$ = 1.32 eV. Diese größere Aufspaltung liegt darin begründet, daß die benachbarten π-Bindungen zu einer direkten konjugativen Wechselwirkung befähigt sind. Dieser Wert ist aber im Vergleich zu anderen 1,3-Dienen relativ klein. So beträgt der Energieunterschied bei 1,3-Cycloheptadien 87 [81] immerhin 2.3 eV oder bei 1,3-Cyclohexadien gar 2.50 eV. Der Grund für diese Unterschiede ist in der Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters ß vom Torsionswinkel ϕ zwischen den beiden π-Bindungen zu suchen.

$$ß = ß_0 \cdot \cos\phi$$

Der Wechselwirkungsparameter ß errechnet sich in der HMO-Näherung aus dem Energieunterschied ΔE zwischen der π^-- und π^+-Linearkombination zweier konjugierter π-Bindungen.

$$\Delta E(\pi^- - \pi^+) = ß$$

Man sieht also, daß mit zunehmendem Torsionswinkel ϕ der Wert für den Wechselwirkungsparameter abnimmt. Die relativ kleine Aufspaltung bei 1,3-Cyclooctadien 85 ist die Folge solch einer Verdrillung des π-Systems um die C-C-Bindung zwischen den C-Atomen 2 und 3 und der dadurch bedingten Reduktion der Konjugation [88]. Bei 1-Cycloocten-3-in 2, das eine Dien-Teilstruktur wie 85 enthält, ist die Aufspaltung zwischen π^+ und π^- aber erheblich größer (ΔE=2.33 eV). Das bedeutet, daß in 2 der Dienteil im Vergleich zu 85 ebener ist.

Wie wir aus Abb. 5.2. ersehen, ist 1,3-Cycloheptadien 87 ein

wesentlich besseres Modell zur Abschätzung des Dienbeitrags zum PE-Spektrum von 2, da durch Einebnung des π-Systems in 87 ein Energieunterschied ΔE von 2.3 eV resultiert, was in guter Übereinstimmung mit dem Resultat aus dem PE-Spektrum von 2 steht. Die Verschiebung zu höheren Ionisierungsenergien bei 2 im Vergleich zu 87 kann durch den induktiven Effekt der Dreifachbindung erklärt werden. Die Bande bei 9.5 eV im PE-Spektrum von 2 wird der Ionisation aus dem π_x-Orbital (in-plane-Orbital) der Dreifachbindung zugeordnet.

5.3.2. PE-Spektrum von 1,5-Cyclooctadien-3-in 3

Das PE-Spektrum von 3 zeigt 4 Banden, wobei die Bande bei 11.45 eV schon nahe am Ionisierungsbereich des ursprünglichen Lösungsmittels Dichlormethan liegt. Betrachtet man das Korrelationsschema in Abb. 5.3. sieht man, daß beim Trien 86 durch Einführung einer weiteren Doppelbindung eine noch größere Aufspaltung der π^-- und π^+-Linearkombinationen als bei 85 auftritt. Der Grund liegt darin, daß bei 86 eine noch bessere direkte Konjugation möglich ist, was sich auch durch einen höheren Wechselwirkungsparameter β ausdrückt [82].
Die energetische Aufspaltung der π-Orbitale ist bei 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 noch einmal um einiges größer, was sich folgendermaßen erklären läßt.

1. Die Trienteilstruktur von 3 ist laut MINDO/3 oder MNDO - Berechnungen praktisch planar, so daß der Wechselwirkungsparameter β gegenüber 86 vergrößert wird.
2. Aus dem kürzeren C-C-Abstand zwischen C-2 und C-3 bei 3

resultiert eine bessere Überlappung und somit eine größere Aufspaltung.

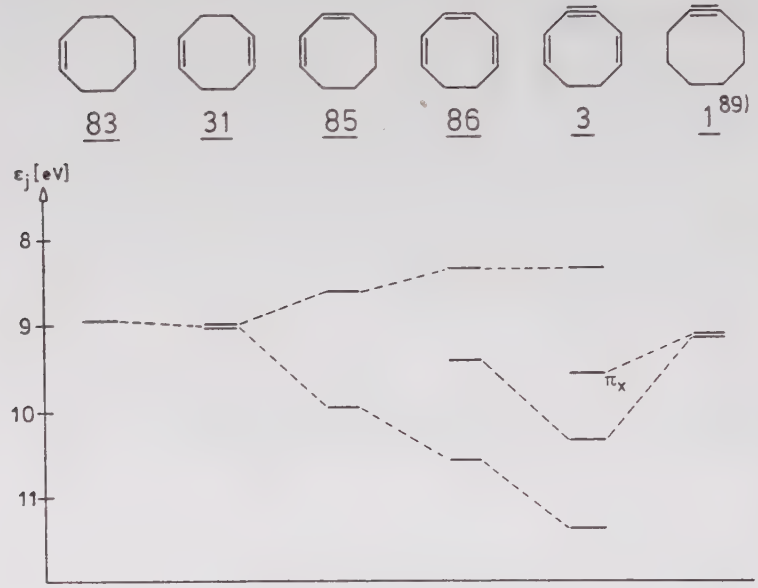


Abb. 5.3.: Korrelationsschema der π-Orbitale verschiedener Cycloalkene, 3 und 1.

3. Die Geometrieoptimierung von 3 führt zu einer Struktur der Symmetrie C_2, die es ermöglicht, daß die der Dreifachbindung gegenüberliegende σ-Bindung mit dem π-System "möbiusartig" in Wechselwirkung treten kann [11]. Wie man in Abb. 5.4. sieht, kommt dadurch eine starke Mischung zwischen π_x in der Ringebene, den benachbarten olefinischen π-Systemen und der gegenüberliegenden σ-Bindung zustande.

3a 3b

Abb. 5.4.: "Möbiusartige" Wechselwirkung zwischen dem π-System und der C-7,8-σ-Bindung.

5.3.3. PE-Spektrum vom 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 - 4, ein Beispiel für Homoaromatizität?

Das Konzept von Winstein [32] besagt, daß Homoaromatizität auftreten kann, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1.) Die π-Bindungen müssen so angeordnet sein, daß sie einen geschlossenen Kreis bilden, über dem die π-Elektronen formell delokalisiert werden können.
2.) Die Zahl der wechselwirkenden π-Bindungen muß gemäß der Hückel-Regel 1+2n (n=1,2,3...) betragen und
3.) die π-Einheiten sollten symmetrieäquivalent und in etwa energiegleich sein.

Ein klassisches Beispiel für so ein elektroneutrales System ist cis-cis-cis-1,4,7-cyclononatrien 88 [87]. Nach den Erkenntnissen der letzten Jahre spielt die Homoaromatizität bei geladenen Ringsystemen eine wesentlich größere Rolle als bei ungeladenen.

88

Das PE-Spektrum von 4 zeigt 3 Banden in einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 1 (s. Abb. 5.1.). Die Lage der Banden ist in etwa mit denen von 2 vergleichbar, was zu folgender Interpretation führt. Die erste Bande entspricht einer Ionisation aus der antibindenden (π^-) und die dritte einer Ionisation aus der bindenden (π^+) Linearkombination. Die zweite Bande wird den beiden π-Orbitalen der Dreifachbindung zugeordnet, die im Gegensatz zu 2 hier nicht am Konjugationssystem beteiligt sind. Das π_x-Orbital liegt auch hier im gleichen energetischen Bereich wie die π_x-Orbitale bei 2 und 3, d.h. die Lage der in-plane-π-Orbitale ist von den anderen π-Orbitalen im Molekül nahezu unabhängig. Betrachtet man das Korrelationsschema in Abb. 5.5. so fällt auf, daß bei der Einführung einer weiteren Doppelbindung in 85 in 6,7-Stellung für das resultierende Trien 13 eine schwächere energetische Aufspaltung zwischen π^+ und π^- auftritt. Der Grund liegt in einer Vergrößerung des Winkels zwischen den konjugierten Doppelbindungen und damit einem kleineren Wechselwirkungsparameter β [82]. Es ist im Hinblick auf die eventuell auftretende Homoaromatizität in 4 interessant, daß das Trien 13 sowohl für through space- als auch für through bond-Wechselwirkungen eine ungünstige Konformation besitzt [82].

Die π^+-π^--Aufspaltung wächst bei 4 im Vergleich zu 13 wieder erheblich an; der Grund liegt hier wie bei 3 in einer Einebnung des konjugierten π-Systems.

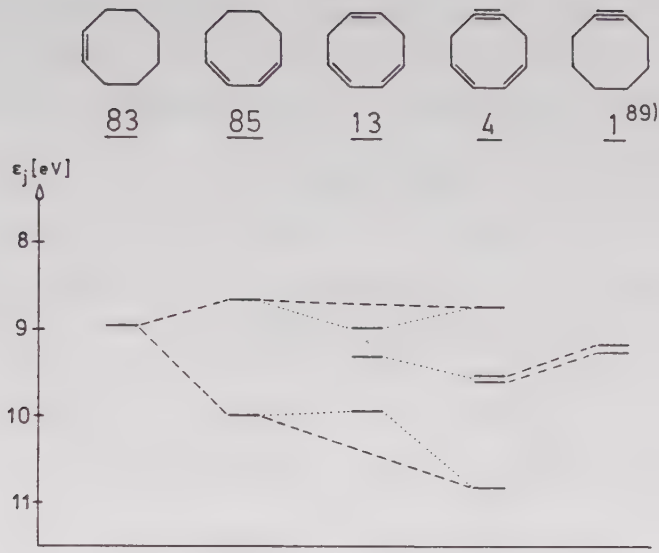
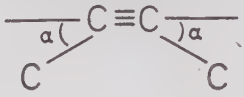


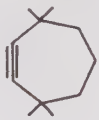
Abb. 5.5.: Korrelationsschema der π-Orbitale verschiedener Cycloalkene, 4 und 1.

Wenn Homoaromatizität auftreten würde, müßte das π-Teilsystem des Butadiens mit dem des Acetylens homokonjugativ wechselwirken. Dabei müßte dann ein energetischer Unterschied zwischen den beiden Dreifachbindungs-π-Orbitalen (π_x in-plane und π_z senkrecht dazu) erkennbar sein. Dies ist aber hier eindeutig nicht der Fall. Beide Banden sind nahezu entartet. Die kleine Energiedifferenz von 0.07 eV geht auf die geometrische Ringspannung zurück. Die Photoelektronenspektroskopie kann zwar eine Sonde für die Ringspannung in gespannten Cycloalkinen sein, aber eine meßbare Aufspaltung wird erst dann erreicht, wenn die Winkelabweichung von der Kolinearität der C-C≡C-C-Gruppierung mehr als 30° beträgt [90,91]. Bei Cyclooctin 1

(α=21.5°) [89] und 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 (α=23°) [9] sieht man keine Aufspaltung, obwohl die Entartung der beiden π-Orbitale durch die Deformation deutlich aufgehoben sein sollte.



Die Aufspaltung der entarteten Orbitale wird aber erst beim Cycloheptin-system 89 beobachtet [90].



89

90

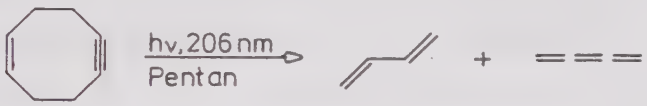
Berechnungen für das Cyclohexinsystem 90 sagen eine Aufspaltung der acetylenischen π-MO's in der Größenordnung von 1 eV voraus [90].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei 4 keine Homoaromatizität auftritt. Eine Analyse der berechneten Molekülorbitale zeigt, daß Dien- und Acetylenteil isoliert sind und through space-Wechselwirkungen vernachlässigt werden können. Als Gründe für die mangelnde Wechselwirkung der beiden π-Teilsysteme in 4 können der große Abstand zwischen den beiden Systemen und die unterschiedlichen Basisenergien [87] angeführt werden.

Die mit MINDO/3 oder MNDO erhaltene Symmetrie entspricht einer praktisch planaren C_2-Anordnung - das PE-Spektrum von 4 steht hiermit im Einklang. Es kann als einfache Überlagerung eines (eingeebneten) 1,3-Cyclooctadiens 85 und Cyclooctin 1 aufgefaßt werden (s. Abb. 5.5. gestrichelte Linien).

6. Photochemie gespannter Cycloalkine

Neben den Untersuchungen der Reaktivität gespannter Cycloalkine im Hinblick auf ihr Additionsverhalten gegenüber 1,3-Dipolen und gespannten σ-Komponenten stellt die Photochemie der Verbindungen 2 - 4 einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Es sind bisher nur wenige Arbeiten über photochemische Untersuchungen cyclischer Alkine bekannt [6,7,29,92-94], wobei z.B. 1-Cycloocten-5-in 8, ein Isomeres von 2, bei der Photolyse in Pentan ein Gemisch aus Butadien 91 und Butatrien 92 ergibt [7]. Unter den gleichen Bedingungen reagiert 6 zu 92 [6].



8 91 92

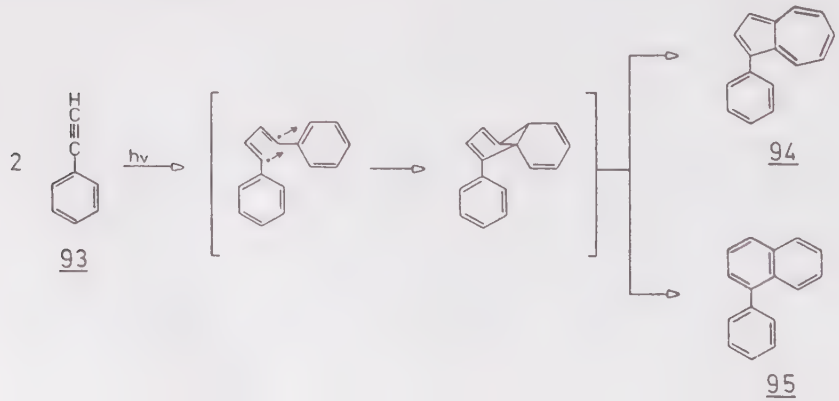
Für die von mir untersuchten Systeme 2 - 4 sollten aber, außer diesen für 8 und 6 beschriebenen Photofragmentierungen, durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen auch andere Photoreaktionen möglich sein. Möglichkeiten sind hierbei:

a) Photochemische Additionen (z.B. Paterno-Büchi-Reaktion)
b) Photoreduktionen
c) Dimerisierungen
d) Isomerisierungen

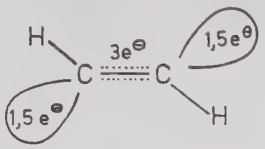
Bevor die Realisierung dieser Möglichkeiten diskutiert wird, möchte ich auf einige photochemische Grundlagen unter besonderer Berücksichtigung der photochemischen Eigenschaften der C≡C-Dreifachbindung eingehen.

6.1. Allgemeines

Im Gegensatz zur Photochemie der C=C-Doppelbindung ist über die photochemischen Eigenschaften der C≡C-Dreifachbindung noch verhältnismäßig wenig bekannt. Das liegt unter anderem daran, daß bei der Photochemie von Acetylenen mit komplizierter verlaufenden und zahlenmäßig mehr Folgereaktionen zu rechnen ist, was eine erschwerte Isolierung und Analyse der Reaktionsprodukte zur Folge hat. Bisherige Untersuchungen haben sich bis auf wenige Ausnahmen [6,7,29,92-94] auf substituierte und konjugierte Acetylene beschränkt. Die untersuchten Reaktionen waren photochemische Additionen [96,97], Dimerisierungen [95,98] und Reduktionen [96,99-101]. Die photochemische Reaktivität der C≡C-Dreifachbindung ist nicht so groß wie die der C=C-Doppelbindung. Sie kann jedoch durch elektronenziehende Substituenten, wie z.B. Phenylgruppen, gesteigert werden. Es hat sich gezeigt, daß bei fast allen photochemischen Umsetzungen, soweit sie die Dimerisierung und Cycloaddition betreffen, mindestens ein Substituent notwendig ist, da er in die Folgereaktion mit einbezogen werden muß [102]. Ein Beispiel dafür ist die Dimerisierung von Phenylacetylen 93, wobei sich 1-Phenylazulen 94 und 1-Phenylnaphthalin 95 bilden [98].



Ingold [103] hat spektroskopisch nachgewiesen, daß der erste angeregte Singulettzustand des Acetylens nicht mehr linear gebaut ist, sondern transoid verzerrt wird.

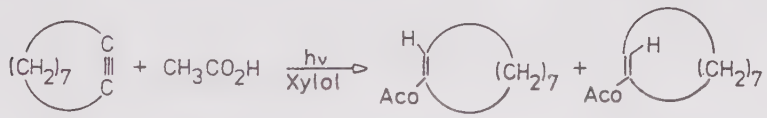


96

Die H-C-C-Winkel betragen ungefähr 120°C und die Bindungslängen sind mit denen in Benzol vergleichbar (C-C: 1.385 Å, C-H: 1.08 Å) [103].

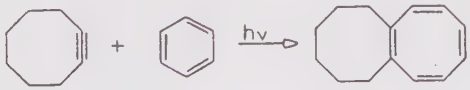
Die wenigen bisher durchgeführten Photolyseexperimente mit Cycloalkinen führen neben der oben erwähnten Photofragmentierung (Kap.6.) zu Additions- und Reduktionsreaktionen.

So ist die Photoaddition von Essigsäure 97 an Cyclononin 29 unter Bildung von 1-Acetoxy-cis-cyclononen 98 und 1-Acetoxy-trans-cyclononen 99 bekannt [94].



29 97 98 99

Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion von Cyclooctin 1 mit Benzol 26, wobei in guter Ausbeute der Bicyclus 100 entsteht [92].



1 26 100

1980 ist es Inoue und seinen Mitarbeitern [29] gelungen, durch direkte Photolyse in Pentan bei 185 nm Cyclononin 29 zu photoreduzieren. Dabei entsteht aber nicht nur Cyclononen 105, sondern auch Bicyclononen 103 (s. Abb. 6.1.).

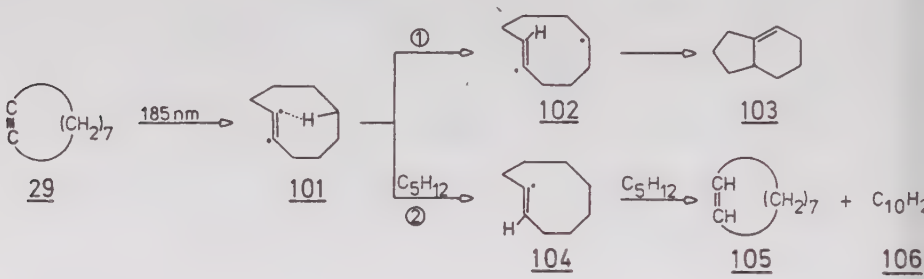
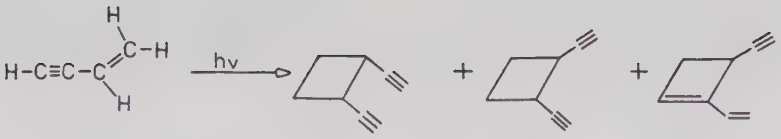


Abb. 6.1.: Photoreduktion von Cyclononin 29.

Die Photoreduktion auf Weg ② (s. Abb. 6.1.) läßt sich über eine zweistufige intermolekulare Wasserstoffabspaltung aus dem Lösungsmittel Pentan durch das angeregte Singulett-Alkin 101 erklären. Für die Bildung von Bicyclononen 103 wird dagegen eine intramolekulare Wasserstoffabstraktion durch die angeregte Dreifachbindung vermutet. Wie man oben (Kap. 6.1.) schon gesehen hat, liegt das angeregte diradikalische Alkin 101 in der trans-Form vor, was den Weg ① in Abb. 6.1. plausibel macht. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die intramolekulare Wasserstoffabspaltung charakteristisch für cyclische Acetylene ist, wogegen sie bei acyclischen Alkinen nicht beobachtet wird. Die Photochemie konjugierter Enine ist bisher nur an offenkettigen Systemen untersucht worden. Hierbei reagieren bevorzugt die Doppelbindungen. Eine gut untersuchte Reaktion ist die $[2\pi + 2\pi]$-Photoaddition von Vinylacetylen 107 [104,105].

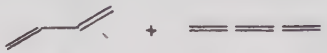
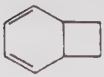
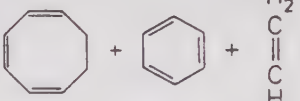
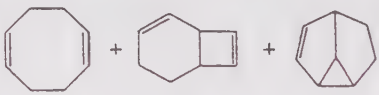


107 108 109 110

Interessant ist, daß bei 110, wenn auch nur in geringem Ausmaß, eine C=C-Doppelbindung an eine C≡C-Dreifachbindung angelagert wird.

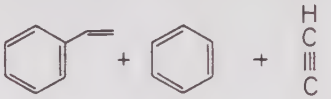
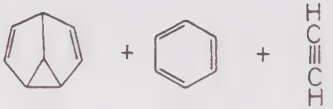
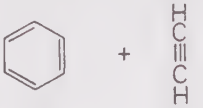
6.1.2. Bisher durchgeführte Photolysen von vergleichbaren Systemen

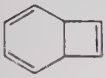
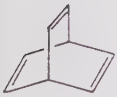
In den Tabellen 6.1. und 6.2. sind die Photolysebedingungen und die dabei entstehenden Produkte von verschiedenen C_8H_{10}- und C_8H_8-Isomeren aufgeführt. Wenn man sich die Ergebnisse dieser Photolysen betrachtet, fällt auf, daß hauptsächlich Isomerisierungen stattfinden. In weit geringerem Ausmaß kommt es zu Photofragmentierungen und Photoreduktionen; Dimerisierungen sind überhaupt nicht zu beobachten. Dazu muß gesagt werden, daß bei fast allen Photolysen der C_8H_{10}- und C_8H_8-Isomeren große Anteile an Polymeren entstehen, die in den Reaktionsgleichungen nicht berücksichtigt werden.

Ausgangs-verbindung	a)Lösungsmittel b)Sensibilisator c)Wellenlänge	Produkte	Literatur
 8	a)n-Pentan b) — c)206 nm	 91 92	7
 111	a)Methanol b) — c)Pyrex/Quarz	 86 26 112	20
 58	a)Ether b) — c)Quarz	 31 14 15	106
	a)Pentan b) — c)Quarz	 14 15	21, 106
	a)Cyclohexan/ Hexan b)flash-Photolyse c) —	cis,cis-1,3,5,7-oktatetraen	107
 113	a)Methanol b) — c)Pyrex	 14 15	20

Ausgangs-verbindung	a)Lösungsmittel b)Sensibilisator c)Wellenlänge	Produkte	Literatur
 13	a)Methanol b) — c)Quarz	 14 + 15 + 16 17 + 18 19 + 20	20, 21

Tab. 6.1.: Photolysebedingungen und Produkte von C_8H_{10}-Photolysen.

Ausgangs-verbindung	a)Lösungsmittel b)Sensibilisator c)Wellenlänge	Produkte	Literatur
 6	a)Pentan b) — c)206 nm	$H_2C=C=C=CH_2$ 92	6
	in der Gasphase, in Lösung und in der Matrix	 25 + 26 + $HC\equiv CH$ 27	22
	a)Gasphase, 70°C b) — c)300 nm	 28	108
 24	a)Isopentan/-60 - -40°C b)Aceton c)Vycor	 28 + 26 + $HC\equiv CH$ 27	28, 23
	a)Isopentan(T> -30°C) b)Aceton c)Vycor	 26 + $HC\equiv CH$ 27	23
	a)Gasphase b) — c)254 nm/315 nm	 114 + 28 + 26 + $HC\equiv CH$ 27	109
 28	a) — b) — c) —	 24	24, 25

Ausgangsverbindung	a)Lösungsmittel b)Sensibilisator c)Wellenlänge	Produkte	Literatur
 115	a)Isopentan, -65°C b)Aceton c)Vycor	+ HC≡CH 26 27	23
 22	a)Toluol/Isopentan Dimethylether, -60°C b) — c)Vycor	+ 28 24	26
 21	a)Isopentan b)Aceton c)Vycor	+ 28 24	24, 25
	a)Methylcyclohexan, 4°C b) — c)Vycor	 24	25
 23	a)Cyclohexan b)Aceton c) —	+ + + HC≡CH 24 28 26 27	27
	a)Cyclohexan b) — c) —	+ + HC≡CH 24 26 27	27

Tab. 6.2.: Photolysebedingungen und Produkte von C_8H_8-Photolysen.

6.2. UV-Spektren der Cycloalkine 2 - 4

In der Abb. 6.2. sind die UV-Spektren der von mir verwendeten Cycloalkine 2 - 4 [9] abgebildet.

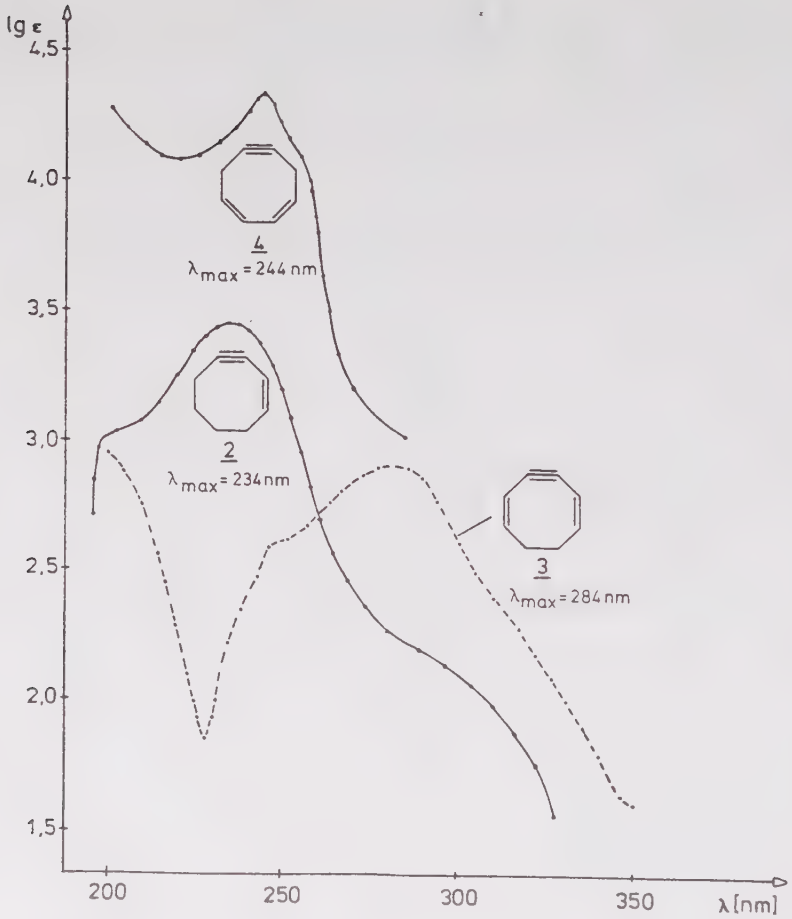


Abb. 6.2.: UV-Spektren von 2 - 4.

Anhand der Absorptionen kann man die Photolysebedingungen bezüglich der zu verwendenden Wellenlänge festlegen.

6.2.1. Photolysebedingungen

Die verwendete Photolyseapparatur besteht aus einer Hanovia 450 W - Quecksilber - Mitteldrucklampe, Quarzkühler und einem Reaktionsgefäß mit Stickstoffanschluß. Die eingesetzten Filter sind Kantenfilter, die bestimmte Frequenzbereiche aus dem Licht der Strahlungsquelle aussortieren. Tabelle 6.3. gibt die Wellenlänge λ_H für die verschiedenen Kantenfilter an, bei der der Reintransmissionsgrad θ_λ 0.50 beträgt [110].

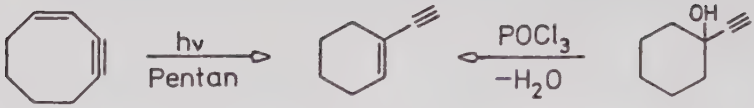
Filter	λ_H (θ_λ=0.50)
Vycor	240 nm
Corex	290 nm
Pyrex	310 nm

Tab. 6.3.: λ_H für verschiedene Kantenfilter

Ich habe bei den Photolysen von 2 - 4 mit verschiedenen Lösungsmitteln und Sensibilisatoren experimentiert, wobei sich herausgestellt hat, daß Pentan (GC: >99.5%) am besten geeignet ist.

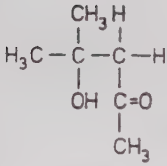
6.3. Photolyse von 1-Cycloocten-3-in 2

Frisch hergestelltes 2 wird in Pentan aufgenommen und in der oben beschriebenen Photolyseapparatur 30 min unter Stickstoff durch einen Vycor-Kantenfilter hindurch photolysiert. Das Pentan wird anschließend bei -50°C abgezogen und man erhält in nahezu 100%iger Ausbeute 1-Ethinylcyclohexen 116.

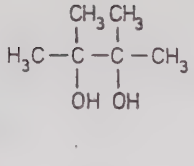


2 116 117

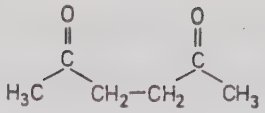
Der Beweis für die Struktur 116 ergibt sich durch die Synthese von 1-Ethinylcyclohexen nach einer von Hamlet und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Methode [111] und dem Spektrenvergleich der beiden unabhängig voneinander hergestellten Verbindungen.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei 6.17 ein Multiplett, das dem olefinischen Proton zugeordnet wird. Das acetylenische Proton absorbiert als Singulett bei 2.76 und bei 2.09 bzw. 1.58 sieht man die aliphatischen CH_2-Gruppen des 6-Ringes.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheinen die olefinischen C-Atome bei 136.3 und 119.9, wobei das quartäre C-Atom bei 119.9 wesentlich schwächer absorbiert als das H-tragende. Die acetylenischen C-Atome sieht man bei 85.6 und 74.3, wobei das Signal bei 74.3 dem H-tragenden C-Atom zuzuordnen ist. Die vier aliphatischen C-Atome erkennt man zwischen 29.0 und 21.5.
Der Mechanismus der Isomerisierung von 2 nach 116 wird in Kap. 6.6. beschrieben. Variationen in der Belichtungszeit ergaben für t<30 min noch unumgesetztes 2 und für t>>30 min eine auch schon bei t=30 min zu beobachtende Polymerisationsneigung.
In Diethylether, Benzol und Aceton entsteht auch 116, aber in weit geringerem Ausmaß als in Pentan. In Diethylether ist die Hauptreaktion, wie man durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie sieht, die Bildung von Etheraddukten mit 2 und in Aceton machen sich Photoprodukte des Acetons störend bemerkbar; unter anderem entsteht Diacetonalkohol 118, Pinakol 119, Acetonylaceton 120 und 2,2,3-Trimethyl-3-hydroxyoxetan 121 [112].



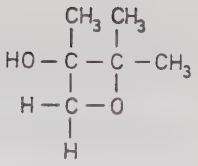
118



119

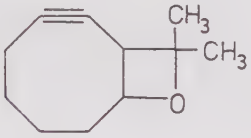


120

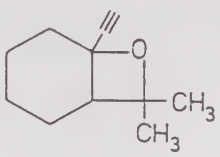


121

Bei der Aufarbeitung des Produktgemisches aus der Photolyse von 2 in Aceton tritt eine geringe Fraktion mit der Masse m/e=164 auf, was einem Addukt von 2 oder 116 mit Aceton entspricht. Man kann sich die Addition von Aceton an 2 oder 116 z.B. als Paterno-Büchi-Reaktion [113-115] unter Ausbildung der Oxetane 122 bzw. 123 vorstellen.



122



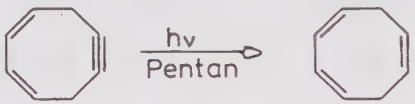
123

Bei einer Vergleichsphotolyse von 116 in Aceton wurde im GC/MS-Experiment ebenfalls ein kleiner Produktanteil mit der Masse m/e=164 gefunden. Die Strukturaufklärung dieser Substanzen scheiterte aber an der geringen Substanzmenge und Trennproblemen. Selbst über präparative GC konnte die 164-er-Fraktion nicht rein erhalten werden. Photolyseversuche mit Sensibilisatoren wie Cyclohexenon oder Acetophenon brachten keine interessanten Ergebnisse. Während sich bei der sensibilisierten Photolyse von 2 in Diethylether mit Cyclohexenon als Sensibilisator in geringem Ausmaß ein Addukt aus 2 und Cyclohexenon bildet, entsteht bei der Photolyse von 2 in reinem Cyclohexenon neben einem Cyclohexenondimeren durch eine thermische Reaktion das Trimere und

Tetramere von 2. Es gibt aber unter diesen Bedingungen außer einer nahezu 90%igen Polymerisation keinerlei Hinweise auf Isomerisierungen, Dimerisierungen oder ähnliche Photoreaktionen von 2.

6.4. Photolyse von 1,3-Cyclooctadien-6-in 4

Bei der Photolyse des C_8H_8-Kohlenwasserstoffes 4 in Pentan unter Stickstoff durch einen Vycorfilter hindurch entsteht nach 10 min, abgesehen von Polymeren, laut ^{1}H-NMR-Spektrum zu beinahe 100% 1,3,6-Cyclooctatrien 13.



4 13

Die Strukturaufklärung kann leicht anhand von Literaturdaten [9] durchgeführt werden.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei 6.09 ein Dublett, das in der Integration zwei Protonen entspricht und bei 5.65-5.41 ein Multiplett, das für die restlichen vier olefinischen Protonen steht. Die aliphatischen Protonen absorbieren zwischen 2.79 und 2.66 als Multiplett.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum sieht man für das symmetrische Molekül vier Signale: 3 olefinische Signale bei 129.1, 126.2 und 125.4 und ein aliphatisches Signal bei 27.6.

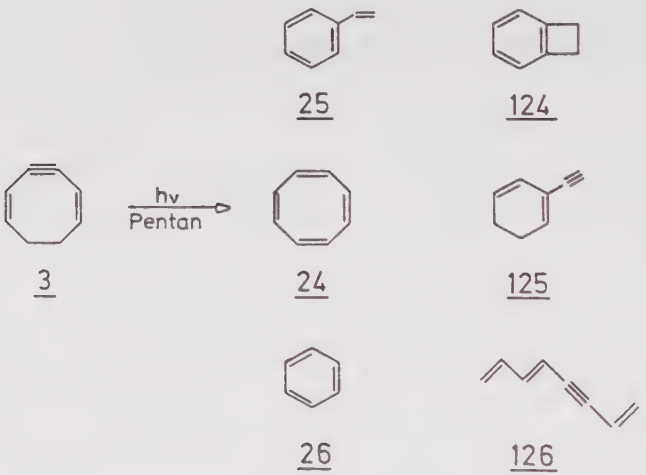
Wenn man das GC/MS-Spektrum betrachtet, sieht man, daß neben 13 in geringem Umfang auch noch andere C_8H_{10}-Isomere entstanden sind. Man kann sich vorstellen, daß sie Folgeprodukte von 13

darstellen, wobei,wie aus Tab. 6.1. zu ersehen ist, sieben weitere C_8H_{10}-Isomere in Frage kommen. Das Ausmaß dieser Weiterreaktion ist aber unter den gewählten Bedingungen so gering, daß diese Isomeren nicht aufgeklärt werden konnten.
Bei einer Photolyse von 4 in Diethylether entstehen wie bei 2 (s. Kap. 6.3.) ebenfalls Etheraddukte. Eine Bildung von 13 ist nicht zu erkennen. Der Mechanismus der Photoreduktion 4 → 13 wird in Kap. 6.6. diskutiert.

6.5. Photolyse von 1,5-Cyclooctadien-3-in 3

Während bei den Photolysen von 2 und 4 in Pentan jeweils nur ein Reaktionsprodukt im Nichtpolymerenanteil entsteht, verläuft die Photolyse von 3 auf mehreren Reaktionswegen zu insgesamt 6 Hauptprodukten. Die Photolyse von 3 wird auch in Pentan unter Stickstoff durchgeführt. Die Belichtungsdauer beträgt 10 min; als Filter wird ein Corex-Kantenfilter eingesetzt. Der Polymerenanteil ist bei dieser Reaktion extrem hoch - er lag meist zwischen 70 und 90%. Diese Polymerisation hat sicher nicht nur photochemische sondern auch thermische Ursachen, da der C_8H_8-Kohlenwasserstoff 3 von den drei hier untersuchten cyclischen Acetylenen der thermisch labilste ist. Er besitzt bei Raumtemperatur in 0,3 m $CDCl_3$-Lösung eine Halbwertszeit von 2 Stunden [9].
Der Polymerenanteil wird abfiltriert und das Filtrat bei -50°C vom Lösungsmittel befreit. Die GC/MS-Untersuchung des Rohproduktes ergibt eine Vielzahl von C_8H_8- und C_8H_{10}-Verbindungen. Aus dieser Vielfalt ragen 6 Hauptprodukte heraus, die allesamt die Masse m/e=104 besitzen. Das Rohprodukt wird an einer gekühlten Kieselgelsäule mit Pentan chromatographiert, wobei man

zwei schnellaufende Hauptfraktionen eluiert. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Fraktionen sieht man, daß beide Fraktionen aus verschiedenen Produktgemischen zusammengesetzt sind. Eine weitere Trennung war auch über präparative GC nicht möglich. Die Aufklärung der Produkte wird durch Einsatz der verschiedensten Methoden der NMR-Spektroskopie betrieben. Dabei werden folgende Produkte gefunden: Styrol 25, Cyclooctatetraen 24, Benzol 26, Benzocyclobuten 124, 2-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 125 und eine offenkettige Substanz 126.



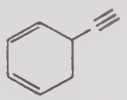
25 124

3 24 125

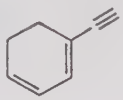
26 126

Die Zuordnung von 24, 25, 26 und 124 geschieht durch Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren mit Literaturdaten [10,116]. Die Struktur von 125 wird durch Doppelresonanzexperimente bestätigt - dabei können folgende ^{1}H-NMR-Signale 125 zugeordnet werden: Bei δ=6.22 sieht man ein Multiplett, das dem olefinischen Proton an C-1 entspricht. Die beiden anderen olefinischen Protonen 3, 4-H absorbieren als Multiplett bei 5.85. Das acetylenische Proton

erscheint, durch Fernkopplungen leicht aufgespalten, bei 2.81. Die vier aliphatischen Protonen erkennt man als Multiplett zwischen 2.22 und 2.17. 2-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 125 ist bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Es sind lediglich die Isomeren von 125 - 5-Ethinyl-cyclohexadien 127 [117] und 1-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 128 [118] - bekannt.



127



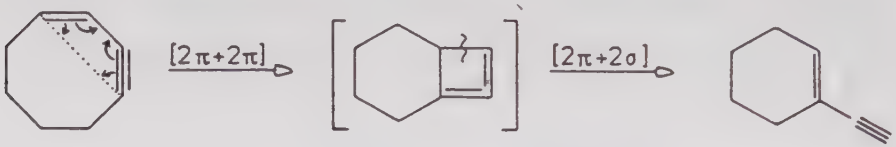
128

Anhand von Doppelresonanzexperimenten kann gezeigt werden, daß bei der Photolyse von 3 auch ein offenkettiges C_8H_8-Isomeres entsteht. Im olefinischen Bereich besitzt die Substanz vier Signalgruppen, die unterschiedlich miteinander koppeln. Die Substanz hat keine aliphatischen Protonenanteile und aufgrund der Kopplungsmuster könnte es sich bei der Verbindung um 1,3,7-Octatrien-5-in 126 handeln. Eine eindeutige Strukturzuordnung scheiterte an der geringen Substanzmenge. Der nachweisbare Anteil der Photolyseprodukte von 3 besteht also bis auf Benzol 26 ausschließlich aus Isomerisierungsprodukten. Die Mechanismen werden in Kap. 6.5. diskutiert.

6.6. Diskussion der Photolysen von 2 - 4

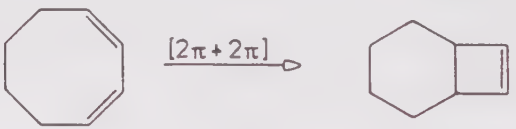
Die Polymerisationsneigung der untersuchten Cycloalkine nimmt bei der Photolyse in der Reihenfolge 2 < 4 < 3 drastisch zu. Wenn man die NMR-spektroskopisch ermittelten Lebensdauern der Cycloalkine bei Raumtemperatur betrachtet, ergibt sich für die

kinetische Stabilität dieselbe Reihenfolge [119,120]. Die Isomerisierung von 2 nach 116 läßt sich durch folgenden Mechanismus erklären:



2 129 116

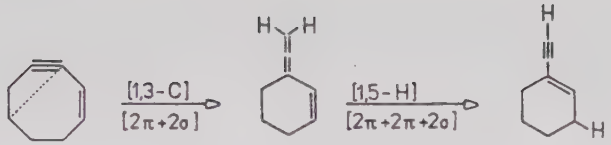
Im ersten Schritt entsteht, vergleichbar mit der intramolekularen [2π + 2π]-Cycloaddition von cis,cis 1,3-Cyclooctadien 85 zu Bicyclo[4.2.0]oct-7-en 130 [121], der Bicyclus 129, der sich sofort in einer elektrocyclischen Ringöffnung zu 116 umlagert - ähnlich wie bei der elektrocyclischen Ringöffnung von Cyclobutan zu 1,3-Butadien. Beide Schritte sind als Synchronprozesse erlaubt.



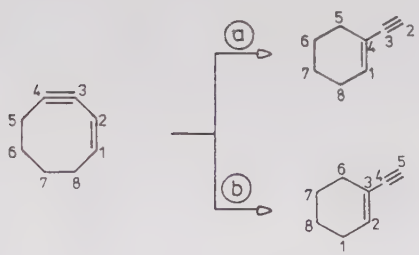
85 130

Der zweite Schritt könnte ein thermischer Schritt sein. Problematisch ist die sehr energiereiche Zwischenstufe 129. Anstelle der Vierring-Allenstruktur kann man sich allerdings auch ein Diradikal im Singulettzustand vorstellen.

Ein alternativer Mechanismus geht von einer sigmatropen 1,3-Verschiebung aus. Das resultierende Allen 131 kann sich anschließend durch eine 1,5-H-Verschiebung in das 1-Ethinyl-cyclohexen umlagern.



2 131 116



Bei beiden Wegen wird das Kohlenstoffgerüst stark umgelagert - allerdings, wie die Nummerierung zeigt, in ganz unterschiedlicher Weise. Eine Isotopenmarkierung könnte hier endgültige Klarheit schaffen.

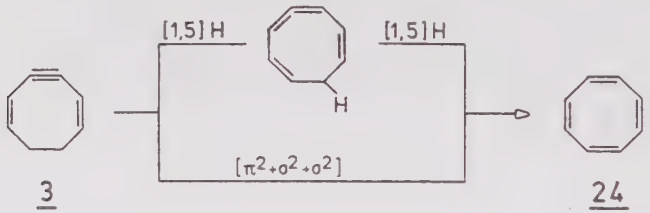
Die Photoreduktion von 4 nach 13 ist von vornherein nicht ganz leicht zu verstehen. Die Einstranlung erfolgt in den längstwelligen Übergang bei 244 nm. Dieser ist eindeutig einer π,π^*-Anregung des Dienteils zuzuordnen (vgl. Kap. 5.). Vor der

4 13

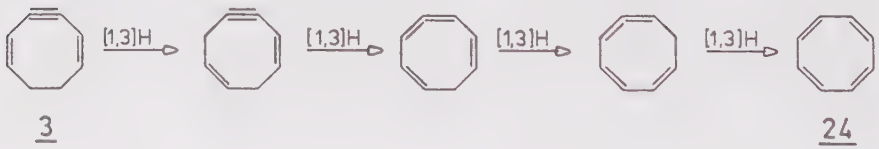
H-Abstraktion an der Dreifachbindung muß also ein intramolekularer Energietransfer stattfinden. Da ein spektroskopischer Anregungszustand auf der Acetylenseite aus energetischen Gründen nicht in Betracht kommt, bleibt nur ein vertwisteter Sin-

gulettzustand oder ein Triplettzustand übrig.

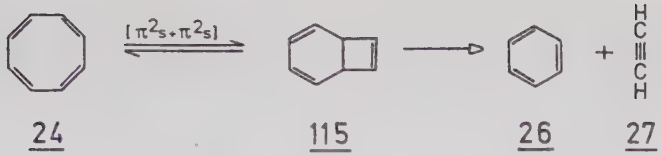
Bei den mechanistischen Überlegungen zu den Isomerisierungen bei der Photolyse von 3 ist zu bedenken, daß die entstandenen Produkte nicht nur direkt aus 3 entstanden sein können, sondern auch in Sekundärprozessen. Die Bildung von Cyclooctatetraen 24 läßt sich einerseits durch zwei aufeinanderfolgende [1,5]H-Verschiebungen und andererseits auch als eine transannulare $[\pi^2 + \sigma^2 + \sigma^2]$-Cycloadditionen erklären.



Eine andere photochemisch erlaubte Möglichkeit ist eine 4malige suprafaciale [1,3]H-Verschiebung ausgehend von 3.



Das Auftreten von Benzol 26 bei der Photolyse von 3 läßt sich durch die bekannte Photofragmentierung, ausgehend von Cyclooctatetraen, erklären. Dabei tritt als Zwischenstufe, durch eine intramolekulare $[\pi_s^2 + \pi_s^2]$-Cycloaddition Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien 115 auf [22,23,122,123], das zu Benzol und Acetylen fragmentiert (s. auch Tab. 6.2.).



24 115 26 27

Die Isomerisierungen zu Styrol 25, Benzocyclobuten 124 und 2-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 125 kann man sich als Konkurrenzreaktionen vorstellen, die alle über dieselbe Zwischenstufe 132 verlaufen. Die Zwischenstufe wird aus 3 über eine intramolekulare [2π + 2π]-Cycloaddition erreicht.

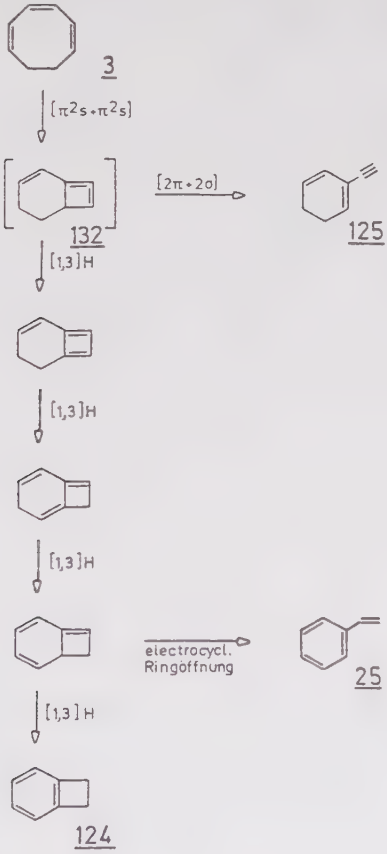
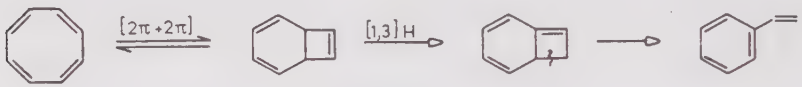


Abb. 6.3.

Die Bildung von 125 läßt sich ähnlich wie bei 116 durch eine elektrocyclische Ringöffnung der Zwischenstufe 132 erklären. Den Weg zu Styrol 25 und Benzocyclobuten 124 kann man ausgehend von 132 durch mehrmalige [1,3]H-Verschiebungen und eine elektrocyclische Ringöffnung, wie sie in Abb. 6.3. gezeigt sind, beschreiben.

Styrol 25 kann man sich aber auch aus 24 entstanden denken [22]. Die Isomerisierung verläuft hierbei über das Bicyclo[4.2.0]-octa-2,4,7-trien 115, das über eine [1,3]H-Verschiebung mit einer anschließenden elektrocyclischen Ringöffnung zu 25 weiterreagiert.



24 115 25

Wie man aus Tab. 6.2. ersieht, entsteht bei nahezu allen bisher bekannten C_8H_8-Photolysen Cyclooctatetraen 24, Styrol 25, Benzol 26 und Acetylen 27; also alles Substanzen, die man auch bei der Photolyse von 3 findet. Dies legt die Vermutung nahe, daß bei dieser Photolyse noch wesentlich mehr C_8H_8-Isomere entstehen, die dann ihrerseits unter den von mir gewählten Bedingungen zu den gefundenen Verbindungen isomerisieren. Die GC/MS-Untersuchungen ergeben auch neben den 6 Hauptprodukten noch weitere C_8H_8-Isomere, die aber unter der von uns erreichbaren Nachweisgrenze liegen. Daß das bei C_8H_8-Photolysen oft gefundene Semibullvalen 28 nicht gefunden wird, liegt daran, daß ich bei Raumtemperatur gearbeitet habe - Semibullvalen bildet sich aber in Lösung erst unterhalb -50°C [124].

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Reaktivität der Achtringalkine Cyclooctin 1, 1-Cycloocten-3-in 2, 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 und 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 bei Cycloadditionsreaktionen und in der Photochemie. Des weiteren werden photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Aufklärung der elektronischen Struktur dieser Substanzen beschrieben.

1 2 3 4

Die Cycloalkine 1 und 2 reagieren mit den beiden oktettstabilisierten 1,3-Dipolen Diazomethan 38 und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39 rasch und in guter Ausbeute zu den entsprechenden kondensierten fünfgliedrigen Heterocyclen. Die durchgeführten 1,3-dipolaren Cycloadditionen sind in den beiden Abbildungen 7.1. und 7.2. zusammengefaßt.
Während sich bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von 38 bzw. 39 an 1 das tautomere Pyrazolgemisch 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1H- und-2H-cyclooctapyrazol 41 bzw. 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)cycloocta[d]isoxazol 56 bildet (Abb. 7.1.), entsteht bei der Cycloaddition an 2 jeweils ein 1 : 1 Isomerengemisch der entsprechenden Cycloaddukte 49/51 bzw. 57/58 (Abb. 7.2.). Bei dem Enin 2 reagiert demnach chemoselektiv die Dreifachbindung. Eine Erklärung für diese 1,3-dipolare Cycloaddition und die von vornherein nicht zu erwartende statistische Isomerenverteilung bei der Addition der 1,3-Dipole an 2 wird

durch die Betrachtung der HOMO-LUMO-Wechselwirkung zwischen Dipol- und Dipolarophil gegeben (vgl. S.31).

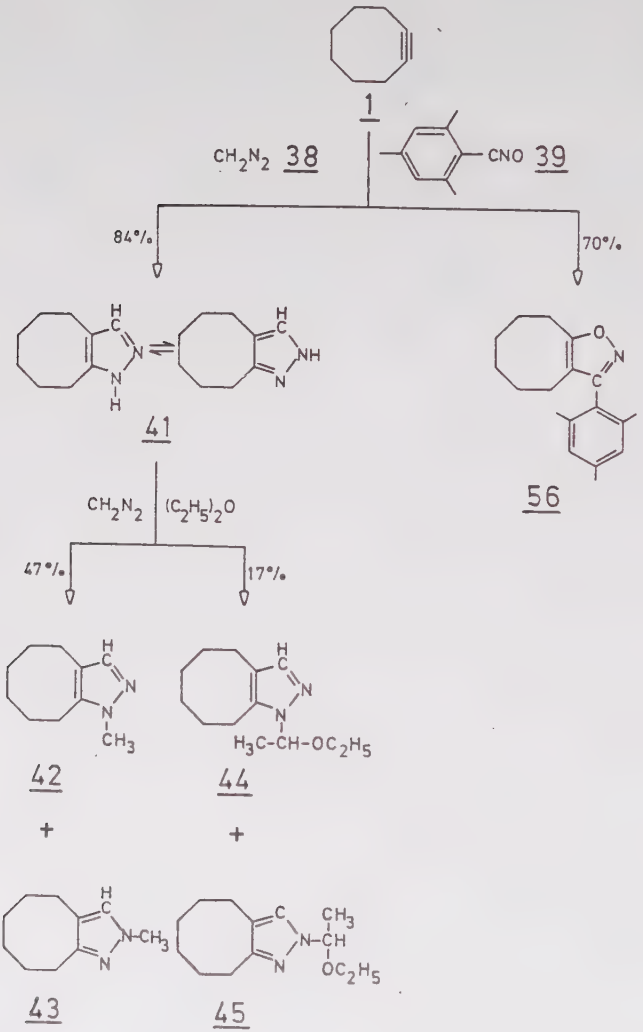


Abb. 7.1.

Bei der weiteren Umsetzung von 41 mit Diazomethan in Diethylether entstehen einerseits die Methylierungsprodukte 42 und 43 und andererseits durch Einbau eines Etherrestes die Isomeren 44 und 45. Während die Methylierung des schwach aciden Pyrazols 41 nach einem polaren Mechanismus verständlich ist, erscheint für die Bildung von 44 und 45 ein Radikalprozeß plausibel.

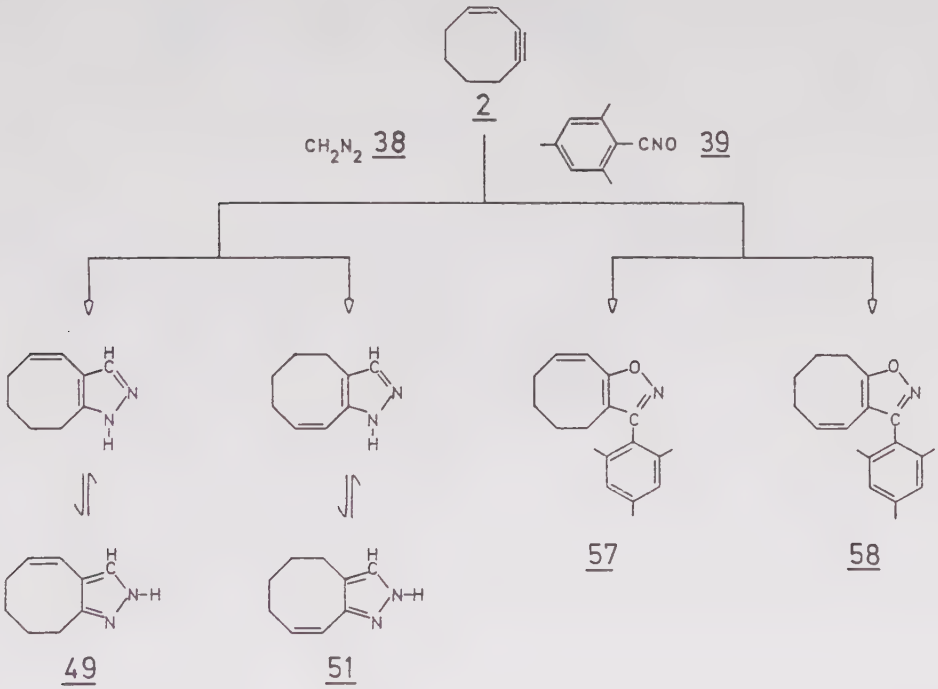


Abb. 7.2.

Neben den 1,3-dipolaren Cycloadditionen wird die [2π + 4σ]-Cycloaddition mit Quadrocyclan 11 durchgeführt. Mit Cyclooctin 1 erhält man Tetracyclo[10.2.1.$0^{2,11}$.$0^{3,10}$]pentadeca-3^{10},13-dien 71. Der Versuch der Cycloaddition von Benzvalen 12 an 1

ergibt nicht das vorstellbare Addukt 74, da sich das Benzvalen schneller in Benzol 26 umlagert (Abb. 7.3.). Die Aktivierungsenthalpie für die Isomerisierung zu Benzol ist demzufolge niedriger, als die für die Cycloaddition an 1.

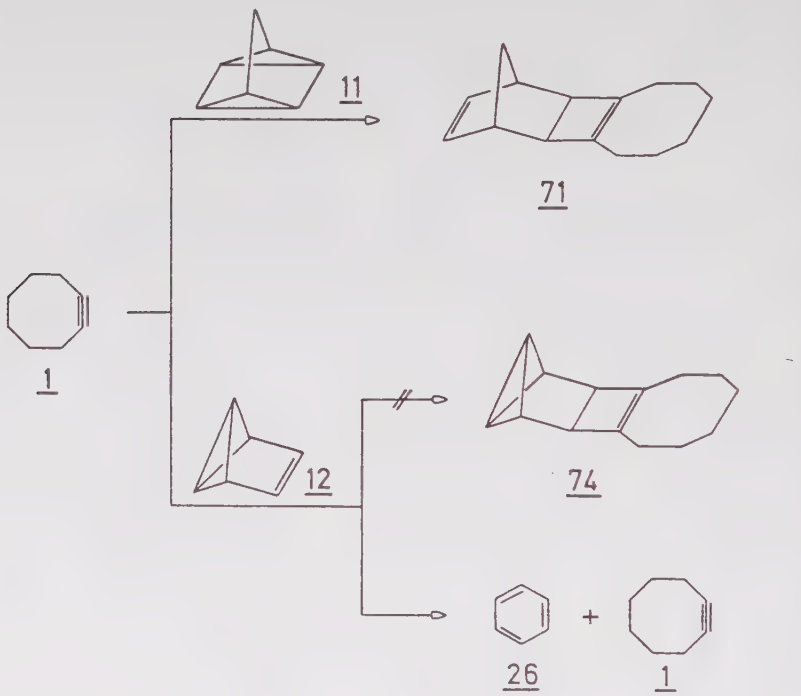


Abb. 7.3.

Die exo-Konfiguration des Vierringes in 71 wird durch ein Kern-Overhauser-Experiment (NOE-Differenzspektrum) bewiesen. Im Gegensatz zur endo-Regel der Diels-Alder-Reaktion [4π + 2π], hat man also bei der [4σ + 2π]-Cycloaddition eine selektive Bildung der exo-Form. Als Nebenreaktion beim Versuch der

[2π + 4σ]-Cycloaddition von 12 an 1 reagiert nicht vollständig verbrauchtes Cyclopentadien 78 aus der Benzvalensynthese mit 1 in einer [2π + 4π]-Cycloaddition zu Tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9),11-dien 79 (Abb. 7.4.).

78 1 79

Abb.7.4.

Die photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen liefern ein direktes Bild der elektronischen Struktur der Systeme 2 - 4.

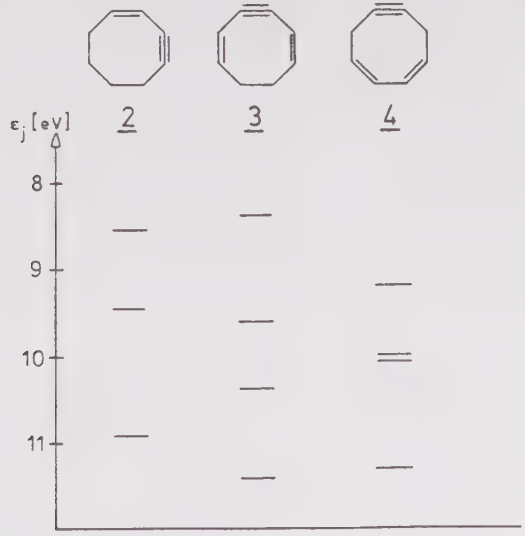


Abb. 7.5.: Photoelektronenspektroskopisch ermittelte π-Orbitalenergien.

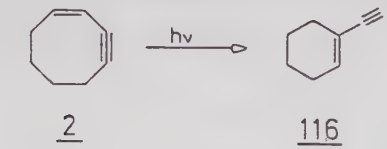
Über die gemessenen vertikalen Ionisationspotentiale, die nach dem Koopmans'schen Theorem den negativen MO-Energien gleichgesetzt werden, kann man definitive Aussagen über die konformativen Eigenschaften der untersuchten Cycloalkine treffen. Die interessante Frage nach einer eventuell auftretenden Homoaromatizität bei 4 muß nach den vorliegenden Ergebnissen verneint werden. Außerdem werden die HOMO-Energien für die Grenzorbitalbetrachtungen der Cycloadditionen benötigt.
Mit der Photochemie der Cycloalkine wird ein bisher wenig erforschtes Gebiet beschritten. Die Photolysen von 2 - 4 werden in Pentan durchgeführt und ergeben hauptsächlich Isomerisierungsprodukte (s. Abb. 7.7.). Eine Ausnahme bildet 4, bei dessen Photolyse neben Polymerisation eine Photoreduktion zu 13 stattfindet (Abb. 7.6.). Die Reduktion erfolgt an der Dreifachbindung, obwohl in den Dienteil von 4 eingestrahlt wird. Es muß also vor der H-Abstraktion ein intramolekularer Energietransfer zu einem nicht-spektroskopischen Singulettzustand oder ein Intersystem crossing zum Triplett stattfinden.

4 13

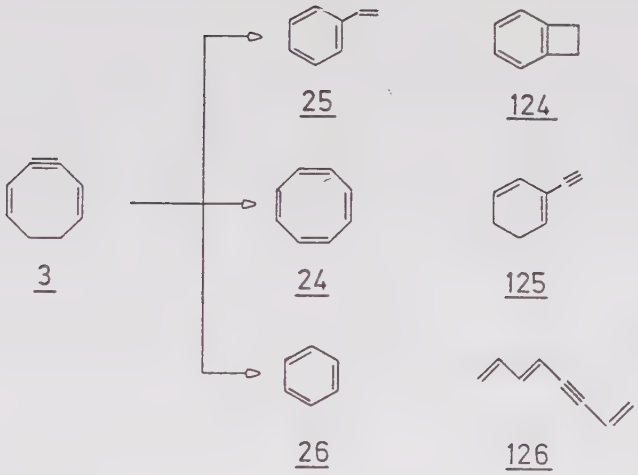
Abb. 7.6.

Bei den Photolysen von 2 und 3 treten bis auf die Photofragmentierung von 3 zu Benzol 26 ausschließlich Isomerisierungen auf. Während 2 in nahezu 100%iger Ausbeute zu 1-Ethinylcyclohexen 116 isomerisiert, entstehen bei der Photolyse von 3, abgesehen von Polymeren, sechs Hauptprodukte. Styrol 25, Cyclooctatetraen 24 und Benzol 26 sind schon aus anderen C_8H_8-Photolysen bekannt; Benzocyclobuten 124 wurde bisher nur bei

thermischen C_8H_8-Isomerisierungen gefunden. Neu dagegen sind die beiden Verbindungen 2-Ethinyl-1,3-cyclohexadien 125 und 1,3,7-Octatrien-5-in 126.



2 116



25 124 3 24 125 26 126

Abb. 7.7.

Die Bildung der beiden Isomerisierungsprodukte 116 und 125 läßt sich durch eine intramolekulare [2π + 2π]-Cycloaddition in 2 bzw. 3 mit einer anschließenden [2π + 2σ]elektrocyclischen Ringöffnung erklären.

Die Polymerisationsneigung der untersuchten Cycloalkine nimmt bei der Photolyse in der Reihenfolge 2 < 4 < 3 drastisch zu.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeines

Die IR-Spektren wurden in reiner Phase, als KBr-Preßlinge oder in CCl_4 als Lösungsmittel mit den Perkin-Elmer-Spektrometern 221 und 281 B gemessen.

Die PFT-^{1}H-NMR-Spektren wurden an den Geräten WH 90, WP 80 und WM 400 der Firma Bruker gegen TMS als internem Standard aufgenommen.

Die PFT-^{13}C-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80 (20.115 MHz), WH 90 (22.63 MHz) und WM 400 (100.62 MHz) der Firma Bruker gemessen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels diente als Locksignal. Als interner Standard wurde normalerweise $CDCl_3$ mit 76,999 ppm verwendet.

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 711 A der Firma Varian gemessen (direkter Einlaß, Ionisierungsenergie 70 eV).

Die GC-MS-Experimente wurden am Gerät MAT 112 S der Firma Varian durchgeführt. Säule: SE 30.

Die UV-Spektren wurden in n-Hexan (Uvasol Merck) mit einem Beckmann-Acta VII-Gerät aufgenommen.

Die Gaschromatogramme wurden an dem Gerät F 2150 der Firma Carlo Erba Strumentazione aufgenommen. Säulen: SE 52, Apiezon M (2m).

Die Photoelektronenspektren wurden mit einem PS 18 Spektrometer der Firma Perkin Elmer gemessen. Die Eichung erfolgte mit Ar und Xe.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen durchgeführt.

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

8.2. Herstellung der Cycloalkine nach Literaturvorschriften

Cyclooctin 1 [47], 1-Cycloocten-3-in 2 [8b], 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 [9,119], 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 [9,120].

8.3. Cycloadditionen mit Diazomethan

Diazomethan 38 wird nach Literaturvorschrift [125] aus Nitrosomethylharnstoff hergestellt. Der Gehalt der entstandenen etherischen Diazomethanlösung wird titrimetrisch bestimmt [126].

8.3.1. 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 41

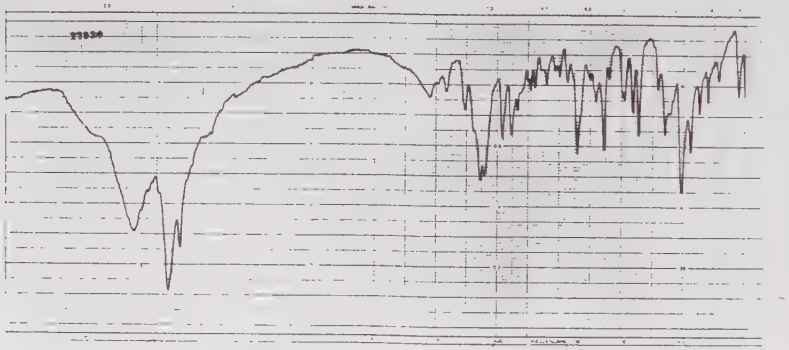
Zur Lösung von 1.2g (11 mmol) Cyclooctin 1 in 10ml Ether wird eine etherische Diazomethanlösung von 1.64g (39 mmol) Diazomethan unter Rühren zugetropft. Schon nach kurzer Zeit zeigt sich durch dünnschichtchromatographische Kontrolle ein neuer Fleck auf der DC-Platte (Fließmittel: Ether; R_F-Wert: 0.2). Während die gelbe Diazomethanlösung am Anfang spontan entfärbt wird, bleibt der Ansatz gegen Ende der Reaktion gelb. Man rührt noch einige Stunden und verbläst anschließend das überschüssige Diazomethan im Luftstrom. Danach wird der Ether abgezogen, und es bleibt ein blaßgelbes Öl zurück, das an einer wassergekühlten Kieselgelsäule (80 x 2cm) mit Toluol, Toluol/Ether, Ether chro-

matographiert wird. Nach einer geringen Vorfraktion erhält man als Hauptfraktion ein blaßgelbes Öl, das nach mehrtägigem Stehen im Tiefkühlschrank auskristallisiert.

Ausbeute: 1.4g (84% d.Th.)

Fp.: 52°C

IR (KBr):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=9.92 (s, 1H, 1-/2-H), 7.20 (s, 1H, 3-H), 2.77 (t, ^{3}J=6 Hz, 2H, 9-H), 2.58 (t, ^{3}J=6 Hz, 2H, 4-H), 1.53-1.45 (m, 8H, 5,6,7,8-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=145.5 (C-9a), 133.0 (C-3), 117.5 (C-3a) 30.5/29.1 (C-4,9), 25.7/25.3/24.4/22.2 (C-5,6, 7,8).

MS (70 eV): m/e=150 (100%, $M^{+\cdot}$), 135 (40, $M-CH_3^{+}$), 121 (80, $M-C_2H_5^{+}$), 94 (60, $M-C_4H_8^{+\cdot}$), 67 (13), 55 (15).

$C_9H_{14}N_2$ (150.2): Ber. C 71.96 H 9.39 N 18.65
Gef. C 72.32 H 9.57 N 18.74

8.3.2. Umsetzung von 41 mit Diazomethan in Ether

Zu einer Lösung von 0.82g (5.4 mmol) 41 in 10ml Ether gibt man

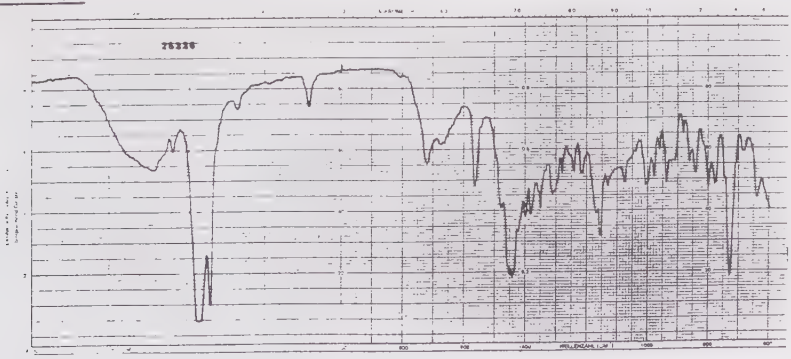
über mehrere Tage hinweg portionsweise eine etherische Lösung von 1.62g (36 mmol) Diazomethan. Nach Verblasen des überschüssigen Diazomethans wird der Ether abgezogen und das zurückbleibende Öl an einer Kieselgelsäule (80 x 2.5cm) chromatographiert (Toluol/Ether mit von 0 auf 100% ansteigendem Ether-Gehalt). Nach einer geringen Vorfraktion erhält man 130 mg (11%) 44/45, 260mg (28%) 42/43 und 310mg (38%) 41. Auf den Umsatz bezogen läuft der Einbau des Etherrestes zu 17% und die Methylierung zu 47% ab. GC/MS-Messungen zeigen, daß bei 44/45 ein Isomerenpaar mit m/e=222 und bei 42/43 ein Isomerenpaar mit m/e=164 vorliegt. Eine Trennung der Isomeren gelang nicht.

8.3.2.1. 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-1-methyl-1H-cyclooctapyrazol 42 und 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-2-methyl-2H-cyclooctapyrazol 43

Ausbeute: 260mg (47% d.Th.) (Verhältnis 42/43 laut ^{1}H-NMR 50:50)

Ölige Flüssigkeit nicht ohne teilweise Zersetzung destillierbar.

IR (Film):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=7.07/6.98 (2s, 2H, 3-H), 3.71/3.69 (2s, 6H, CH_3), 2.59 (m, 8H, 4,9-H), 1.45 (m, 16H, 5,6,7, 8-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=151.5 (43, C-9a), 139.5 (42, C-9a), 137.2 42, C-3), 128.3 (43, C-3), 118.8/118.3 (C-3a), 38.1/35.8 (CH_3), 30.9/ 30.6/29.7/26.8 (C-4,9), 25.9/25.6/25.3/25.3/24.7/23.1/22.8/22.0 (C-5,6, 7,8).

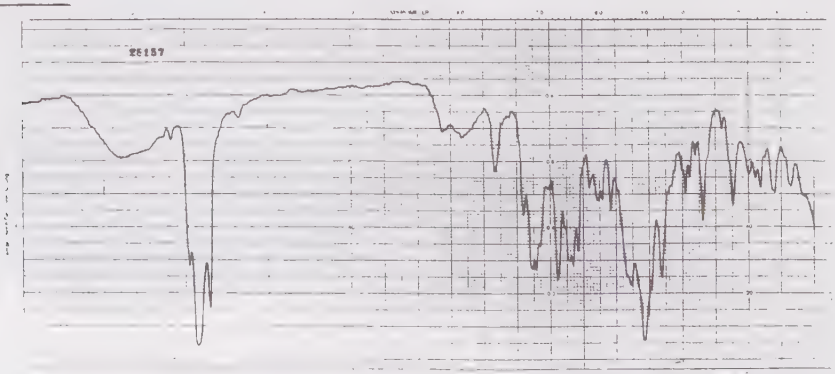
MS (70 eV): m/e=164 (100%, $M^{+\cdot}$), 149 (25, $M-CH_3^{+}$), 135 (72, $M-C_2H_5^{+}$), 121 (58, $M-C_3H_7^{+}$), 109 (54), 95 (36).

$C_{10}H_{16}N_2$ (164.3) Ber. C 73.13 H 9.82 N 17.05
Gef. C 73.13 H 9.82 N 17.05

8.3.2.2. 1-(1-Ethoxyethyl)-4,5,6,7,8,9-hexahydro-1H-cycloocta-pyrazol 44 und 2-(1-Ethoxyethyl)-4,5,6,7,8,9-hexa-hydro-2H-cyclooctapyrazol 45

Ausbeute: 130mg (28% d.Th.) (Verhältnis 44/45 laut ^{1}H-NMR 70:30) Ölige Flüssigkeit nicht ohne teilweise Zersetzung destillierbar.

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=7.22/7.17 (2s, 2H, 3-H), 5.50/5.35 (2g, 2H, CH), 3.55-3.10 (m, 4H, OCH_2), 2.90-2.50 (m, 8H, 4,9-H), 1.8-1.3 (m, 16H, 5,6,7,8-H), 1.63/1.57 (2d, 6H, CH_3), 1.11/1.07 (2t, 6H, CH_3).

MS (70 eV): m/e=222 (20%, $M^{+\cdot}$), 1.78 (42, $M-C_2H_4O^{1+\cdot}$), 163 (100, $M-C_3H_7O^{1+}$), 150 (58, $M-C_4H_8O^{1+\cdot}$), 121 (56), 107 (34).

Hochauflösung: $C_{13}H_{22}N_2O$ Ber. 222.173204 Gef. 222.173021
$C_{13}H_{22}N_2$ Ber. 178.146991 Gef. 178.146780

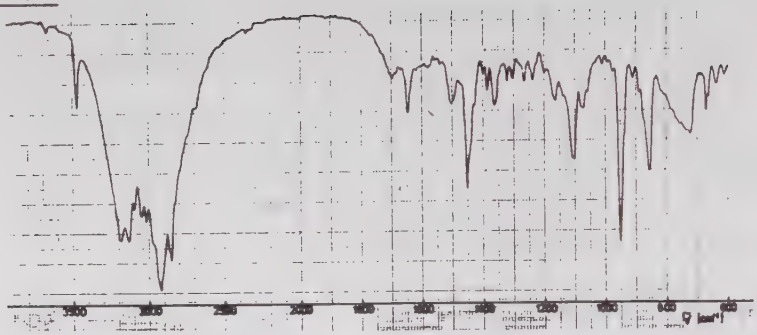
$C_{13}H_{22}N_2O$ (222.3) Ber. C 70.23 H 9.98 N 12.60 O 7.19
Gef. C 69.87 H 9.68 N 12.37 O 7.96

8.3.3. 4,5,6,7-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 49 und 6,7,8,9-Tetrahydro-1H-und-2H-cyclooctapyrazol 51

Zu einer Lösung von 70mg (0.66 mmol) 1-Cycloocten-3-in 2 in 10ml Ether wird unter Rühren 0.66 mmol einer etherischen Diazomethanlösung zugetropft. Dabei wird die gelbe Diazomethanlösung sofort entfärbt. Ein eventueller Diazomethanüberschuß, erkennbar an einer leichten Gelbfärbung der Reaktionslösung, wird sofort mit Luft verblasen, um die Bildung weiterer Additionsprodukte zu vermeiden. Nach Abziehen des Ethers bleibt ein blaßgelbes Öl, das an einer Kieselgelsäule (80 x 2cm) mit Toluol, Toluol/Ether, Ether chromatographiert wird. Neben zwei geringen Vorfraktionen isoliert man als dritte Fraktion die tautomeren Pyrazole 49 und 51.

Ausbeute: 81mg (83% d.Th.) (Verhältnis 49/51 laut ^{1}H-NMR 47:53)
Ölige Flüssigkeit nicht ohne Zersetzung destillierbar.

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 49: δ=9.18 (b, 1H, NH), 7.31 (s, 1H, 3-H), 6.33 (d, ^{3}J=4.1 Hz, 1H, 4-H), 5.62 (d von t, 1H, 5-H), 2.83 (m, 2H, 9-H), 2.22 (m, 2H, 6-H), 1.84 (m, 2H, 8-H), 1.64 (m, 2H, 7-H).

51: δ=9.18 (b, 1H, NH), 7.28 (s, 1H, 3-H), 6.37 (d, ^{3}J=4.6 Hz, 1H, 9-H), 5.83 (d von t, 1H, 8-H), 2.63 (m, 2H, 4-H), 2.28 (m, 2H, 7-H), 1.76 (m, 2H, 5-H), 1.64 (m, 2H, 6-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 49: δ=143.2 (C-9a), 136.6 (C-3), 128.9 (C-5), 121.3 (C-4), 115.9 (C-3a), 27.4/26.2/24.9/23.1 (C-6,7,8,9).

51: δ=140.7 (C-9a), 136.1 (C-3), 133.4 (C-8), 119.0 (C-9), 118.7 (C-3a), 27.1/26.0/25.1/22.6 (C-4,5,6,7).

MS (70 eV): m/e=148 (60%, $M^{+\cdot}$), 133 (52, $M-CH_3]^+$), 119 (70, $M-C_2H_5]^+$), 74 (67), 59 (100).

$C_9H_{12}N_2$ (148.2) Ber. C 72.94 H 8.16 N 18.90

Gef. C 72.96 H 8.42 N 18.62

8.4. Cycloadditionen mit 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39, Allgemeine Vorschrift

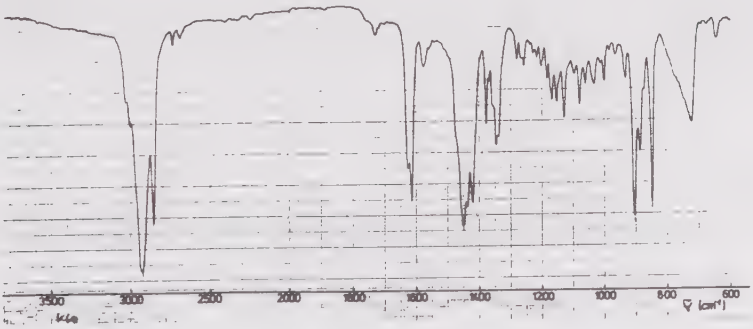
1.0 mmol 1 bzw. 2 werden in 20ml Ether mit 1.0 mmol 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid 39 [55,56] versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, bis nach DC-Probe die Ausgangsmaterialien fast vollständig verbraucht sind. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand an einer Kieselgelsäule (80 x 2.5cm) mit Toluol chromatographiert. Nach einer geringen Vorfraktion , die bei der Reaktion von 2 dessen Trimeren entspricht, erhält man die Isoxazole 56 und 57/58.

8.4.1. 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 56

Ausbeute: 70% d.Th.

Ölige Flüssigkeit nicht ohne Zersetzung destillierbar.

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=6.90 (s, 2H, aromat.), 2.95 (m, 2H, 9-H), 2.30 (s, 3H, p-CH_3), 2.28 (m, 2H, 4-H), 2.05 (s, 6H, o-CH_3), 2.0-1.4 (m, 8H, 5,6,7,8-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=169.2 (C-3), 162.7 (C-9a), 138.3 (C-4'), 137.2 (C-2'), 128.0 (C-3'), 125.8 (C-1'), 113.2 (C-3a), 27.7/26.0/25.8/25.2/24.8/20.3 (C-4,5,6,7,8,9), 21.0 (p-CH_3), 19.7 (o-CH_3).

MS (70 eV): m/e=269 (100%, $M^{+\cdot}$), 226 (70, $M-C_3H_7^{+}$), 212 (40, $M-C_4H_9^{+}$), 198 (42, $M-C_5H_{11}^{+}$), 172 (66), 159 (41), 91 (59, $C_7H_7^{+}$).

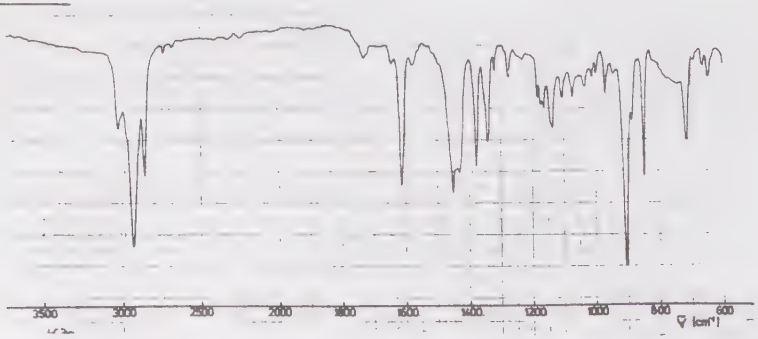
$C_{18}H_{23}NO$ (269.4)	Ber.	C 80.26	H 8.60	N 5.20	O 5.94
	Gef.	C 80.43	H 8.78	N 5.11	O 5.68

8.4.2. 4,5,6,7-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 57 und 6,7,8,9-Tetrahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol 58

Ausbeute: 66% d.Th. (Verhältnis 57/58 laut ^{1}H-NMR-Spektrum 45:55)

Ölige Flüssigkeit nicht ohne Zersetzung destillierbar.

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 57: δ=6.92 (s, 2H, aromat.), 6.49 (d, ^{3}J=10.8 Hz, 1H, 9-H), 6.06 (dt, 1H, 8-H), 2.39 (m, 2H, 7-H), 2.30 (s, 3H, p-CH_3), 2.18 (m, 2H, 4-H), 2.08 (s, 6H, o-CH_3), 1.80/1.68 (2m, 4H, 5,6-H);

58: δ=6.87 (s, 2H, aromat.), 5.69 (m, 2H, 4,5-H), 2.98 (m, 2H, 9-H), 2.28 (s, 3H, p-CH_3), 2.27 (m, 2H, 6-H), 2.06 (s, 6H, o-CH_3), 1.98/1.68 (2m, 4H, 7,8-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 57/58: δ=168.8/163.9/163.0/162.5 (C-3, C-9a, 57/58), 138.6/138.6/137.4/137.2 (C-4',C-2',57/58), 135.7 (C-9, 57), 131.5 (C-4, 58), 119.2 (C-8, 57), 118.5 (C-5, 58), 128.1 (C-3', 57/58), 125.6 (C-1', 57/58), 115.6 (C-3a, 58), 112.4 (C-3a, 57), 27.3/26.9/26.3/25.9/22.6/21.6/21.1/20.6/19.8 (C-4,5,6,7, 57, C-6,7,8,9, 58, o-CH_3, p-CH_3, 57/58).

MS (70 eV): m/e=267 (100%, $M^{+\cdot}$), 238 (34, $M-C_2H_5]^+$), 224 (28, $M-C_3H_7]^+$), 210 (25, $M-C_4H_8]^+$), 172 (22), 158 (23), 91 (26, $C_7H_7^+$).

8.5 Cycloadditionen von Cycloalkinen an σ-Komponenten

8.5.1. Tetracyclo[10.2.1.0^{2,11}.0^{3,10}]pentadeca-3^{10},13-dien 71

Zu 1.1g (12 mmol) Quadrocyclan, photochemisch aus Norbornadien mit Hilfe des Triplettsensibilisators Acetophenon hergestellt[68], gibt man 0.5g (4.6 mmol) Cyclooctin. Diese Reaktionsmischung

wird 40 Stunden bei 90°C am Rückfluß gekocht und anschließend an einer Kieselgelsäule (80 x 2.5cm) mit Petrolether (30-50°C) chromatographiert. Die Hauptfraktion 40 wird als erste Fraktion eluiert.

Ausbeute: 100mg (11% d.Th.)

Ölige Substanz nicht ohne Zersetzung destillierbar.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=6.04 (t, Linienabstand=1.7 Hz, 2H, 13,14-H), 2.39 (m, 2H, 1,12-H), 2.07 (m, 6H, 4,9-H), 2.03 (pseudo-s, 2H, 2,11-H), 1.63-1.48 (m, 8H, 5,6,7,8-H), 1.36 (m, 1H, 15-H anti), 1.19 (m, 1H, 15-H syn).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=142.36 (C-3,10), 135.43 (C-13,14), 44.66 (C-1,12), 40.0 (C-15), 38.41 (C-2,11), 28.18/26.93/24.25 (C-4,5,6,7,8,9).

^{13}C-NMR (off resonance): δ=142.36 (s), 135.43 (d, J=100 Hz), 44.66 (d, J=62.5 Hz), 40.0 (t, J=62.5 Hz), 38.41 (d, J=62.5 Hz), 28.18/26.93/24.25 (Je ein t, J=110 Hz).

MS (70 eV): m/e=200 (32%, $M^{+\cdot}$), 185 (3, $M-CH_3]^{1+}$), 171 (12, $M-C_2H_5]^{1+}$), 157 (14, $M-C_3H_7]^{1+}$), 143 (22, $M-C_4H_9]^{1+}$), 129 (100, $M-C_5H_{11}]^{1+}$), 117 (24), 105 (17), 91 (55), 79 (26).

$C_{15}H_{20}$ (200.3) Ber. C 90.0 H 10.0

Gef. C 90.23 H 9.57

8.5.2. exo-Tricyclo[4.2.1.$0^{2,5}$]mono-3,7-dien-dicarbonsäure-dimethylester 73

73 wird als Vergleichssubstanz für NMR-spektroskopische Untersuchungen nach Eberbach [69] aus Quadrocyclan 11 und Acetylendicarbonsäuredimethylester 72 hergestellt.
Das NOE-Differenzspektrum zum Nachweis der exo-Ständigkeit der C-Atome 3 und 4 wird in Kap. 4.1.3 diskutiert.

8.5.3. Versuch einer Cycloaddition von Cyclooctin 1 an Benzvalen 12

8.5.3.1. Benzvalen 12

Benzvalen wird nach der Methode von Katz [59,60] aus Methyllithium, Methylenchlorid und Cyclopentadien hergestellt. Als Lösungsmittel dient Dimethylether, der durch Zutropfen von Methanol in heiße konz. H_2SO_4 entsteht [127]. 10ml (16 mmol) Methyllithium in Diethylether werden unter N_2 in einem Dreihalskolben mit Hahnaufsatz eingebracht und der Ether unter Rühren im Vakuum abgezogen. Anschließend wird im Kryostat bei -45°C 35ml Dimethylether auf das Methyllithium aufkondensiert. Zu der gerührten Suspension gibt man 0.5g (7.6 mmol) Cyclopentadien, 2.67g (31.4 mmol) Methylenchlorid und 20ml (32 mmol) Methyllithium in Diethylether. Bei Zugabe von Methyllithium schäumt die Reaktionslösung heftig auf und färbt sich olivbraun. Es wird noch 15min. gerührt und anschließend werden Benzvalen und Ether im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch in eine Kühlfalle (-196°C) abgezogen. Die erhaltene blaßgelbe Etherlösung wird mit 2-3ml $CDCl_3$ versetzt und anschließend der Ether zu etwa 90% im Vakuum entfernt. Von dieser

Lösung wird ein ^{1}H-NMR angefertigt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 12 [19]: δ=5.85 (t, 2H, 3,4-H), 3.72 (t, 2H, 1,6-H), 1.99 (m, 2H, 2,5-H).

26: δ=7.39 (s, 6H).

Verhältnis Benzvalen 12 zu Benzol 26 laut ^{1}H-NMR wie 3:1.

8.5.3.2. Benzvalen + Cyclooctin

Die oben hergestellte Benzvalenlösung wird mit 162mg (1.5 mmol) Cyclooctin 1 versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. In bestimmten Zeitabständen (1h, 1Tag, 2Tage, 3Tage) wird die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. In den Spektren sind keine Umsetzungen von Cyclooctin mit Benzvalen erkennbar, lediglich die Isomerisierung von Benzvalen zu Benzol. Auch GC-MS-Untersuchungen geben keinen Hinweis auf die gewünschte Cycloaddition. Was man sieht ist eine Nebenreaktion von nicht verbrauchtem Cyclopentadien 78 mit Cyclooctin 1 zu 79.

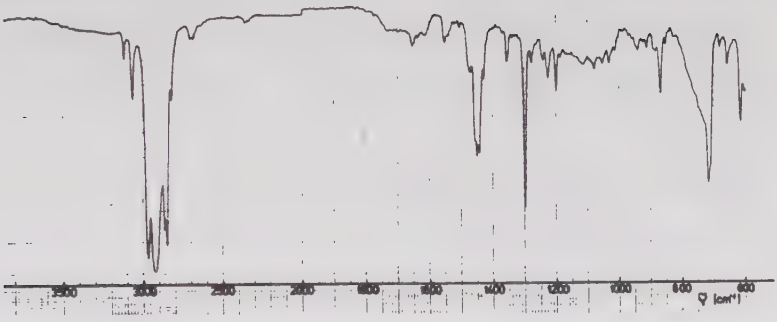
8.5.4. Tricyclo[8.2.1.$0^{2,9}$]trideca-2(9),11-dien 79

Die oben erwähnte Nebenreaktion bei dem Cycloadditionsversuch von Benzvalen an Cyclooctin wird gezielt durchgeführt, indem man 216mg (2.0 mmol) Cyclooctin 1 bei Raumtemperatur in 10ml Ether mit 264mg (4.00 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien 78 umsetzt. Nach 48 h Rühren wird das Reaktionsgemisch vom Ether befreit und an einer Kieselgelsäule (60 x 2.5cm) mit Petrolether (30-50°C) chromatographiert.

Ausbeute: 48mg (17%d.Th.)

Kp.: 150-152°C/760 Torr

IR (CCl_4):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=6.27 (t, 2H, 11,12-H), 3.18 (5 Linien, 2H, 1,10-H), 2.44-2.19 (m, 4H, 3,8-H_2), 1.88 (q von t, ^2J=5.5 Hz, ^3J=1.5 Hz, 2H, 13-H_2), 1.45-1.30 (m, 8H, 4,5,6,7-H_2).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=146.2 (C-2,9), 142.1 (C-11,12), 72.0 (C-13), 56.1 (C-1,10), 28.1/26.7/25.9 (C-3,8/4,7/5,6).

MS (70 eV): m/e=174 (82%, $M^{+\cdot}$), 159 (11, M-CH_3^{1+}), 145 (27, M-$C_2H_5^{1+}$), 131 (53, M-$C_3H_7^{1+}$), 117 (62, M-$C_4H_9^{1+}$), 105 (60, M-$C_5H_9^{1+}$), 104 (100, M-$C_5H_{10}^{1+\cdot}$), 91 (82, $C_7H_7^+$).

$C_{13}H_{18}$ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41
Gef. C 89.30 H 10.68

8.6. Photoelektronenspektren von 2 - 4

Die He(I)-Photoelektronenspektren wurden an einem PS 18 Spektrometer der Firma Perkin Elmer bei Raumtemperatur gemessen. Die

Eichung erfolgte mit Ar und Xe. Die Auflösung betrug 20 meV bei Ar.
Die Zuordnung der photoelektronenspektroskopisch ermittelten Ionisierungsenergien zu den aus den semiempirischen Rechenverfahren MINDO/3, MNDO und HAM/3 berechneten Orbitalenergien wird in Tab. 5.1 getroffen.

8.7. Photolysen von 2 - 4

Die apparativen Bedingungen der Photolysen werden in Kap. 6.2.1 beschrieben.

8.7.1. Photolyse von 2

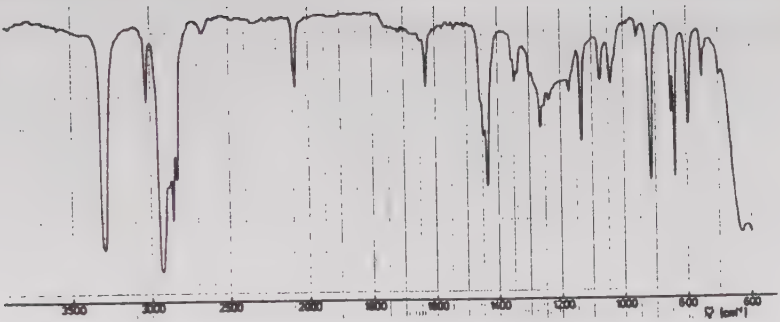
8.7.1.1. - in Pentan

Frisch hergestelltes 1-Cycloocten-3-in 2 (durch Thermolyse von 1g (4.7 mmol) 6,7,8,9-Tetrahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol) wird in 250ml Pentan (GC >99.5%) aufgenommen und in der Photolyseapparatur 10min mit N_2 entgast. Die Reaktionslösung wird dann unter N_2 durch einen Vycor-Kantenfilter hindurch 30min belichtet. Nach Beendigung der Photolyse wird das Lösungsmittel bei -50°C im Vakuum entfernt und das zurückbleibende blaßgelbe Öl in $CDCl_3$ aufgenommen.

Ausbeute: 95% d.Th.

Kp.: 30°C/40 Torr

IR (rein):



^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=6.17 (m, 1H, 2-H), 2.76 (s, 1H, 8-H), 2.09 (m, 4H, 3,6-H), 1.58 (m, 4H, 4,5-H).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ=136.34 (C-2), 119.9 (C-1), 85.64 (C-7), 74.3 (C-8), 29.03/25.56/22.2/21.47 (C-3,4,5,6).

MS (70 eV): m/e=106 (50%, $M^{+\cdot}$), 91 (100, $M\text{-}CH_3^{1+}$), 78 (39, $M\text{-}C_2H_4^{1+\cdot}$), 65 (27), 51 (28).

C_8H_{10} (106.1) Ber. C 88.8 H 11.2
Gef. C 88.42 H 11.37

Bei einer der Photolysen in weniger reinem Pentan wurde ein beträchtlicher Anteil an Cyclooctin 1 neben 116 festgestellt. Dieses Ergebnis ließ sich aber nicht reproduzieren.

8.7.1.2. - in Diethylether

2 wird unter denselben Bedingungen wie in Pentan (N_2, 30min, Vycor) in 250ml Diethylether belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -50°C im Vakuum wird das gelbe Öl in $CDCl_3$ aufgenommen und davon ein ^{1}H-NMR-Spektrum angefertigt.

Anschließend wird eingeengt und an einer Kieselgelsäule (40 x 1.5cm) mit Toluol und Aceton chromatographiert. Nach zwei geringen Vorfraktionen erhält man zwei Fraktionen, wobei die eine (Frakt.3) laut MS und ^{1}H-NMR einem Addukt aus 2 und Ether entspricht und die andere (Frakt.4) hauptsächlich aus Polymerenanteilen besteht.

Ausbeute: Frakt.3: 1.5mg
Frakt.4: 21mg

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Rohprodukt: Neben den Signalen für 116, das auch bei dieser Photolyse entsteht, sieht man folgende Signale: δ=4.93 (q, J=5.2 Hz), 3.92-3.41 (m), 2.31 (m), 1.57 (m), 1.36-1.1 (m).

MS (70 eV): Frakt.3: m/e=180 (6%, $M^{+\cdot}$), 165 (4, $M-CH_3]^+$), 151 (6, $M-C_2H_5]^+$), 124 (22), 73 (100).

8.7.1.3. - in Diethylether mit Cyclohexenon als Sensibilisator

80mg (0.75 mmol) 2 werden unter Zusatz von 72.6mg (0.75 mmol) Cyclohexenon in 250ml Diethylether 6 h durch einen Pyrexfilter hindurch unter N_2 belichtet. Nach Beendigung der Photolyse wird der Ether bei -50°C im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl nach Aufnahme eines ^{1}H-NMR-Spektrums an einer Kieselgelsäule (40 x 1.5cm) zuerst mit CCl_4 und dann mit $CHCl_3$ chromatographiert. Dabei erhält man zwei nennenswerte Fraktionen.

Ausbeute: Frakt.1: 5mg
Frakt.2: 11mg

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Rohprodukt: Man sieht neben unumgesetztem Cyclohexenon wieder dieselben Signale für das Etheraddukt und den Polymerenanteil wie bei der direkten Photolyse in Diethylether.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Frakt.1: δ=6.47/6.28 (2d, 6H), 6.04-5.77 (2t von d, 6H); 2.83-2.77 (m, 12H), 2.03 (t, 12H), 1.78-1.41 (t, 24H). Die Daten entsprechen den beiden Isomeren des Trimeren von 2 [67].

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Frakt.2: δ=5.77-5.62 (m), 3.16 (m), 2.46-2.07 (m), 1.95-1.65 (m), 1.23 (m), 0.86 (m).

MS (70 eV): Frakt.2: m/e=202 (6%, $M^{+\cdot}$), 173 (6, $M-C_2H_5^{\,+}$), 160 (2), 96 (56), 73 (100), 68 (94), 61 (70).

8.7.1.4. - in Cyclohexenon

2 hergestellt aus 1g (4.7 mmol) 6,7,8,9-Tetrahydrocycloocta-1,2,3-selenadiazol wird in einem Quarz-NMR-Röhrchen mit 1,5ml Cyclohexenon versetzt und unter Rühren 100min durch einen Pyrexfilter hindurch belichtet. Das Quarzröhrchen wird dabei extern auf die gekühlte Photolampe gebunden. Das Photolysat wird anschließend an einer Kieselgelsäule (60 x 2cm) mit $CHCl_3$ chromatographiert. Man erhält drei Fraktionen, die durch spektroskopische Untersuchungen wie folgt zugeordnet werden.

Frakt.1: 10mg Trimerengemisch von 2 mit einem geringen Tetramerenanteil

Frakt.2: 600mg unverbrauchtes Cyclohexenon

Frakt.3: 290mg Dimeres von Cyclohexenon

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Frakt.1: Spektrum wie unter 8.7.1.3 Frakt.1

Frakt.3: δ=3.15-2.93 (m), 2.71 (m), 2.35-2.3 (m), 2.04-1.64 (m).

Integrationsverhältnis: 1:1:2:4

MS (70 eV): Frakt.1: m/e=318 (100%, $M^{+\cdot}$), 303 (3, $M-CH_3]^+$), 289 (10, $M-C_2H_5]^+$), 275 (8), 261 (8), 249 (16).

Frakt.3: m/e=192 (12%, $M^{+\cdot}$), 150 (6), 136 (7), 96 (50), 84 (68), 68 (100).

8.7.1.5. - in Acetophenon

Die Photolyse wird durchgeführt wie unter 8.7.1.4 beschrieben. Änderung: 30min Belichtungszeit; chromatographiert mit CCl_4. Neben unumgesetztem Acetophenon ergibt sich nur eine nennenswerte Fraktion, die laut MS einem Tetrameren von 2 entspricht.

Ausbeute: 6mg

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=6.0-5.27 (m), 2.76 (m), 2.02 (m), 1.53 (m), 1.16 (m).

MS (70 eV): m/e= 424 (12%, $M^{+\cdot}$), 395 (1, $M-C_2H_5]^+$), 318 (100), 237 (80).

8.7.1.6 - in Aceton

60mg (0.55 mmol) 2 werden in 200ml Aceton (über $KMnO_4$ dest.) unter N_2 10min durch ein Vycorfilter hindurch belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -50°C werden GC-MS- und ^{1}H-NMR-Untersuchungen gemacht. Daraus ersieht man, daß zwar auch hier 128 gebildet wird, daß aber die Hauptreaktion, wie man durch eine Vergleichsphotolyse von Aceton unter denselben Bedingungen feststellt, aus Dimerisierungsreaktionen von Aceton besteht [112]. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um Diacetonalkohol 118, Pinakol 119, Acetonylaceton 120 und 2,2,3-Trimethyl-3-hydroxy-oxetan 121. Im GC-MS-Spektrum tritt aber auch ein verschwindend kleiner Peak mit der Masse m/e=164 auf. Trennversuche an Kieselgelsäulen mit $CHCl_3$ oder Essigester/CCl_4 haben ebensowenig wie Präp. GC zur Isolierung dieser Substanz geführt.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Rohprodukt: δ=4.12-3.92 (m), 2.40 (s), 2.33 (s), 1.86 (m), 1.11-0.9 (m).

8.7.2. Photolyse von 116 in Aceton

Um der in der GC-MS-Untersuchung aus der Photolyse von 2 in Aceton erhaltenen Masse m/e=164 nachzuforschen, werden 500ml 1-Ethinylcyclohexen 116 in 250ml Aceton unter N_2 8 h durch einen Vycorfilter hindurch belichtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels ergeben die GC-MS-Untersuchungen, neben den schon in Kap. 8.7.1.6 gefundenen Acetonphotolyseprodukten zwei Peaks mit der Masse m/e=164. Aber auch hier scheiterten wie in Kap. 8.7.1.6 alle Isolierungsversuche (LC, Präp. GC).

8.7.3. Photolysen von 4

8.7.3.1. - in Pentan

60mg (0.58 mmol) frisch gesäultes 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 werden in 250ml Pentan unter N_2 durch ein Vycorfilter hindurch 10min belichtet. Die Lösung färbt sich dabei blaßgelb und am Ende der Reaktion sind Polymere ausgeflockt. Nach dem Abfiltrieren des Polymerenanteils wird das Pentan bei -50°C im Vakuum abgezogen. Man erhält ein tiefgelbes, geruchsintensives Öl, das sofort in $CDCl_3$ aufgenommen wird. Aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen sieht man, daß sich hauptsächlich 1,3,6-Cyclooctatrien 13 gebildet hat.

Ausbeute: 95% des Nichtpolymerenanteils.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=6.09 (d, 2H, olefin.H), 5.65-5.41 (m, 4H, olefin.H), 2.79-2.66 (m, 4H, 5,8-H_2).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$)[9]: δ=129.06 (C-2,3), 126.2 (C-6,7), 125.36 (C-3,4), 27.62 (C-5,8).

GC-MS: Neben dem Hauptprodukt sind noch 7 weitere C_8H_{10}-Isomere entstanden, die aber im Vergleich zu 13 kaum mehr als 5% ausmachen.

8.7.3.2. - in Diethylether

10mg (0.1 mmol) 4 werden in 250ml Ether 15min durch ein Vycorfilter hindurch photolysiert und anschließend wieder vom Ether befreit (-30°C). Beim Chromatographieren an einer Kieselgelsäule mit Toluol erhält man 2 Fraktionen.

Frakt.1: 6.3mg

Frakt.2: 1.6mg

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Rohprodukt: δ=5.1-4.9 (m), 3.73-3.34 (m), 2.18 (d), 1.4-1.05 (m).

MS (70 eV): Frakt.1: m/e= 184 (3%, $M^{+\cdot}$), 170 (15), 156 (4), 141 (5), 127 (10), 85 (68), 71 (100).

Frakt.2: m/e=282 (3%, $M^{+\cdot}$), 267 (1), 254 (1), 236 (16), 105 (78), 73 (100).

8.7.4. Photolysen von 3

8.7.4.1. - in Pentan

50mg (0.49 mmol) frisch gesäultes 1,5-Cyclooctadien-3-in 3 werden in 250ml Pentan durch einen Corexfilter hindurch 10min unter N_2 belichtet. Bei der Photolyse entsteht ein hoher Polymerenanteil, der die Reaktionslösung gelblich trüb färbt. Dieser Polymerenanteil wird abfiltriert und das Filtrat bei -50°C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in $CDCl_3$ (GC: 99,95%) aufgenommen und von dieser Lösung ein ^{1}H-NMR-Spektrum, ein ^{13}C-NMR-Spektrum und ein GC-MS-Experiment gemacht. Danach werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (1 Torr) bei -40°C in eine Kühlfalle (-196°C) abgezogen und auch davon wird ein ^{1}H-NMR-Spektrum angefertigt. Der verbleibende Rückstand wird an einer wassergekühlten Kieselgelsäule (40 x 1.5cm) mit Pentan dann $CHCl_3$ und dann Aceton nacheinander chromatographiert. Man erhält 5 Fraktionen, von denen nur die ersten beiden, die mit Pentan eluiert werden, interessant sind. Die restlichen drei Fraktionen enthalten

hauptsächlich Oligomere und Polymere. Auch von diesen Fraktionen werden ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Fraktion 1 besteht aus einem sehr flüchtigen Substanzgemisch.

Ausbeute: Polymerenanteil (abfiltriert): 36mg (70%)
Frakt.1 und 2 zusammen: 5-10mg (10-20%)

GC-MS: Rohprodukt: 6 intensive Peaks: m/e=104 (95%)
6 schwache Peaks: m/e=104 (1%)
4 schwache Peaks: m/e=106 (1%)

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Rohprodukt: Man erkennt, daß das Rohprodukt aus einer Vielzahl von Substanzen besteht. Dabei fällt auf, daß nur geringe aliphatische Protonenanteile vorhanden sind. Die meisten Absorptionen liegen im Aromaten- und Olefinteil des Spektrums.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): Rohprodukt: Hier gilt dasselbe wie für das ^{1}H-NMR-Spektrum. Nach Abzug der bekannten Absorptionssignale, bleiben folgende Signale, die nicht zugeordnet werden konnten. Über ein Spin-Echo-Experiment kann unterschieden werden zwischen C/CH_2- und CH/CH_3-C-Absorptionen.

CH: δ=151.7, 142.2, 140.3, 139.7, 136.1, 134.5, 134.1, 131.1, 129.9, 117.2, 111.8, 109.7.

C/CH_2: δ=121.1, 120.3, 119.7, 118.7, 117.3, 85.2, 79.3.

CH_2: δ=32.8, 29.7, 29.35, 22.7.

CH_3: δ=14.1.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): Frakt. flüchtig: Diese Fraktion besteht zum grossen Teil aus Cyclooctatetraen 24 [116] und Benzol 26 [116] und wenig 125.

Frakt.1: Diese Fraktion, die sehr flüchtig ist, besteht aus mindestens 6 Substanzen. Eine weitergehende Trennung war aber nicht möglich.
Durch Spektrenvergleich werden folgende Substanzen ermittelt. Styrol 25 [116], Benzol 26 [116], Cyclooctatetraen 24 [116], Benzocyclobuten 124 [10].
Es bleiben noch Absorptionen zwischen δ=6.9 und 6.2 (m), 5.83 (m), 3.38 (s), 3.07 (s), 2.81 (4 Linien), 2.34-2.16 (m).

Frakt.2: Diese Fraktion besteht aus 3 - 4 Substanzen, wobei die Vinylprotonenabsorptionen aus Frakt.1 auch hier zu sehen sind. Durch Doppelresonanzexperimente werden zusammengehörende, miteinanderkoppelnde Signalgruppen bestimmt.

125: δ=6.22 (m, 1H, 1-H), 5.85 (m, 2H, 3,4-H), 2.81 (4 Linien, 1H, 8-H), 2.22-2.16 (m, 4H, 5,6-H).

126: δ=6.85-6.72 (m), 6.50 (d), 5.80-5.70 (m), 5.39-5.22 (m).

9. Literatur

1a) H. Meier, Synthesis 1972, 235.

b) H. Meier, E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).

c) I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, J. Heterocycl. Chem. 9, 1411 (1972).

d) H.P. Bühl, H.J. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier, Synthesis Commun. 1978, 536.

2) G. Wittig, J. Meske-Schüler, Liebigs Ann. Chem. 711, 65 (1968).

3) H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, Chem. Ber. 113, 2399 (1980).

4) A.T. Blomquist, L.M. Liu, J. Am. Chem. Soc. 75, 2153 (1953).

5a) A. Krebs, D. Byrd, Liebigs Ann. Chem. 707, 66 (1967).

b) A. Krebs, Angew. Chem. 77, 966 (1965).

6) E. Kloster-Jensen, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 58, 162 (1975).

7) W. Leupin, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 61, 1663 (1978).

8a) H. Petersen, H. Kolshorn, H. Meier, Angew. Chem. 90, 483 (1978).

b) H. Petersen, H. Meier, Chem. Ber. 113, 2383 (1980).

9) T. Echter, Dissertation, Tübingen 1982.

10) N. Hanold, Dissertation, Tübingen 1982.

11) H. Meier, P. König, T. Molz, R. Gleiter, W. Schäfer, Chem. Ber., noch unveröffentlicht.

12) J. Bastide, J. Hamelin, F. Texier, Y. Vo-Quang, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973 (7-8, Pt-2), 2555.

13) L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974 (11, Pt-2), 2575.

14) I. Tabushi, K. Yamamura, Z. Yoshida, J. Am. Chem. Soc. 94, 787 (1972).

15) H.D. Martin, C. Heller, E. Haselbach, Z. Lanyjora, Helv. Chim. Acta 57, 472 (1974).

16) C.D. Smith, J. Am. Chem. Soc. 88, 4273 (1966).

17) G. Kaupp, H. Prinzbach, Chem. Ber. 104, 182 (1971).

18) W. Eberbach, H. Prinzbach, Chimia 21, 588 (1967).

19) M. Christl, Angew. Chem. 93, 515 (1981) und dort zitierte Literatur.

20) W.R. Roth, B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56-74 (1965).

21) J. Zirner, S. Winstein, Proc. Chem. Soc. 1964, 235.

22) L.T. Scott, M. Jones Jr., Chem. Rev. 72, 181 (1972) und dort zitierte Literatur.

23) H.E. Zimmermann, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 92, 2015 (1970).

24) H.E. Zimmermann, G.L. Grunewald, J. Am. Chem. Soc. 88, 183 (1966).

25) H.E. Zimmermann, R.W. Binkley, R.S. Girens, G.L. Grunewald, M.A. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 91, 3316 (1969).

26) J. Meinwald, H. Tsuruta, J. Am. Chem. Soc. 92, 2579 (1970).

27) J. Stapersma, G.W. Klumpp, Recl. J. R. Neth. Chem. Soc. 1982, 101 (7-8), 274.
CA: 98, 53237n (1983).

28) H.E. Zimmermann, H. Iwamura, J. Am. Chem. Soc. 90, 4763 (1968).

29) Y. Inoue, Y. Ueda, T. Hakushi, J. Am. Chem. Soc. 103, 1806 (1981).

30) N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry The Benjamin Cummings Publishing Co.
Menlo Park, California 1978.

31) G. Kaupp, Photochemie I, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart: Houben Weyl, 4/5a, 278 (1975).

32) S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 81, 6524 (1959).

33) R. Huisgen, Angew. Chem., Int. Ed. 2, 565 (1963).

34) R.A. Firestone, J. Org. Chem. 33, 2285 (1968).

35) R.A. Firestone, J. Org. Chem. 37, 2181 (1972).

36) P. Beltrame, M.G. Caltania, M. Simonetta, Z. Phys. Chem. 1974, 225.

37) D. Poppinger, J. Am. Chem. Soc. 97, 7486 (1975).

38) G. Leroy, M. Sana, Tetrahedron 31, 2091 (1975).

39) K.N. Nouk, J. Sims, R.E. Duke, R.W. Strozier, J.K. George, J. Am. Chem. Soc. 95, 7287 (1973).

40) K.N. Nouk, J. Sims, C.R. Watts, L.J. Luskus, J. Am. Chem. Soc. 95, 7301 (1973).

41) J. Bastide, N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau, Tetrahedron Lett. 1972, 4225.

42) J. Bastide, N. El Ghandour, O. Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 2290, 2294.

43) J. Bastide, O. Henri-Rousseau, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 107

44) Vgl. auch R. Sustmann, H. Trill, Angew. Chem. 84, 887 (1972). Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 838 (1972).

45) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 742 (1963), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 633 (1963).

46) G. Wittig, J.J. Hutchinson, Liebigs Ann. Chem. 741, 79 (1970)

47) H. Bühl, H. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier, Synthesis 1978, 536

48) R. Fusco, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" 22, S. 4, Interscience Publishers, Wiley & Sons 1967.

49) V. Auwers, O. Ungemach, Chem. Ber. 66, 1690 (1933).

50) J. Bastide, J. Lemotre, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970 (10), 3543.

51) P. König, J. Zountsas, K. Bleckmann, H. Meier, Chem. Ber. 116, 3580 (1983).

52) K. Bleckmann, Diplomarbeit, Tübingen 1982.

53) J. Zountsas, Dissertation, Tübingen 1983.

54) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack, Chem. Ber. 106, 3312 (1973) und die dort zitierte Literatur.

55) C. Grundmann, Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, E. Müller ed. Band X/3, 841-870, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1965 und die dort zitierte Literatur.

56) A. Hantzsch, A. Lucas, Chem. Ber. 28, 744 (1895).

57) H.D. Martin, C. Heller, E. Haselbach, Z. Lanyjova, Helv. Chim. Acta 57, 465 (1974).

58) I. Tabushi, K. Yamamura, Z. Yoshida, A. Togashi, Bull. Chem. Soc. Jap. 48, 2922 (1975).

59) T.J. Katz, E.J. Wang, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 93, 3782 (1971).

60) T.J. Katz, R.J. Roth, N. Acton, E. Carnahan, Org. Synth. 53, 157 (1973).

61) M. Christl, Angew. Chem. 85, 666 (1973).

62) P. Bischof, R. Gleiter, E. Müller, Tetrahedron 32, 2769 (1976).

63) M.D. Newton, J. M. Schulman, M.M. Manus, J. Am. Chem. Soc. 96, 17 (1974) und dort zitierte Literatur.

64) U. Burger, Chimia 33, 147 (1979).

65) G.E. Gream, L.R. Smith, J. Meinwald, J. Org. Chem. 39, 346 (1974).

66) L.R. Smith, G.E. Gream, J. Meinwald, J. Org. Chem. 42, 927 (1977).

67) P. König, Diplomarbeit, Tübingen (1981).

68) G.S. Hammond, P. Wyatt, C.D. DeBoer, N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 86, 2532 (1964).

69) W. Eberbach, Chem. Ber. 107, 3287 (1974).

70) H. Günther, "NMR-Spektroskopie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973.

71) M.J.S. Dewar, S. Kirschner, J. Am. Chem. Soc. 97, 2932 (1975).

72) M.J.S. Dewar, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 761 (1971).

73) N.J. Turro, C.A. Renner, T.J. Katz, K.B. Wiberg, H.A. Connan, Tetrahedron Lett. 1976, 4133.

74) T. Molz, P. König, R. Goes, G. Gauglitz, H. Meier, Chem. Ber. 117, 833 (1984).

75) T. Molz, Dissertation, Tübingen 1984.

76a) K. Alder, H.F. Rickert, Liebigs Ann. Chem. 524, 180 (1936).

76b) K. Alder, H.F. Rickert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 1354 (1937).

77) T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).

78) D.W. Turner, A.D. Baker, C. Baker, C.R. Brundle, "Molecular Photoelectronic Spectroscopy", Wiley Interscience, New York 1970.

79) R. Gleiter, Topics in Current Chemistry 86, 197 (1979).

80) R. Hoffmann, Acc. Chem. Res. 4, 1 (1971).

81) R. Hoffmann, E. Heilbronner, R. Gleiter, J. Am. Chem. Soc. 92, 706 (1970).

82) C. Batich, P. Bischof, E. Heilbronner, J. Electron. Spectr. 1, 333 (1972/73).

83) C. Batich, O. Emmer, E. Heilbronner, J. R. Wiseman, Angew. Chem. 85, 302 (1973).

84a) R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975).

b) P. Bischof, J. Am. Chem. Soc. 98, 6844 (1976).

85) M.J.S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).

86a) C. Asbrink, G. Bieri, E. Lindholm, D.P. Chong, Chem. Phys. 43, 189 (1979).

86b) E. Lindholm, C. Fridh, L. Åsbrink, Discuss. Faraday Soc. 54, 127 (1972).

87) P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).

88) P. Bischof, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1677 (1970).

89) J. Hase, A. Krebs, Z. Naturforsch. 26a, 1190 (1971).

90) H. Schmidt, A. Schweig, A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1974, 1471.

91) G. Bieri, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 57, 1265 (1974).

92) R.D. Miller, V.Y. Abraitys, Tetrahedron Lett. 1971, 891.

93) H. Kolshorn, H. Meier, E. Müller, Tetrahedron Lett. 1972, 1589.

94) K. Fujita, K. Yamamoto, T. Shono, Tetrahedron Lett. 1973, 3865.

95) G. Büchi, C.W. Perry, E.W. Rott, J. Org. Chem. 27, 4106 (1962).

96) T.D. Roberts, L. Ardemagni, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. 91, 6185 (1969).

97) G. Büchi, S. Feairheller, J. Org. Chem. 34, 609 (1969).

98) D. Bryce-Smith, J.E. Lodge, J. Chem. Soc. 1963, 695.

99) D.A. Ben-Efrain, Tetrahedron Lett. 1967, 957.

100) J.W. Wilson, V.S. Stubblefield, J. Am. Chem. Soc. 90, 3423 (1968).

101) H.E. Zimmerman, J.A. Pincock, J. Am. Chem. Soc. 95, 3246 (1973).

102) M. Sauerbier in "Methoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl, E. Müller ed. Band IV/5a, S. 461-472, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1975.

103) C.K. Ingold, J. Chem. Soc. 1954, 2991.

104) L. Eisenhuth, H. Siegel, H. Hopf, Chem. Ber. 114, 3772-88 (1981).

105) G.T. Kwiatkowski, D.B. Selley, Tetrahedron Lett. 31, 3471 (1968).

106) O.L. Chapman, G.W. Borden, R.W. King, B. Winkler, J. Am. Chem. Soc. 86, 2660 (1964).

107) T.D. Goldfarb, L. Lindqrist, J. Am. Chem. Soc. 89, 4588 (1967).

108) N.J. Turro, J. Liu, H.E. Zimmerman, R.E. Factor, J. Org. Chem. 45, 3511 (1980).

109) D. Dudek, K. Glänzer, J. Troe, Ber. Bunsen ges. Phys. Chem. 82, 1243 (1978).

110) H.D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, Photochemie I, "Methoden der Organischen Chemie", Houben-Weyl, E. Müller ed Band IV/5a, S. 41-89, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.

111) J.C. Hamlet, H.B. Henbest, E.R.H. Jones, J. Chem. Soc. 1951, 2652.

112) J.T. Przybytek, S.P. Singh, J. Kagan, J. Chem. Soc. D 1969, (20) 1224.

113) G. Büchi, C.G. Inman, E.S. Lipinsky, J. Am. Chem. Soc. 76, 4327 (1954).

114) K. Shima, Y. Sakai, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 215 (1971).

115) J.S. Bradshaw, J. Org. Chem. 31, 237 (1966).

116) M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, "Spektroskopische Methoden in de organischen Chemie", Georg Thieme Verlag Stuttgart 1979.

117) M. Christl, M. Lechner, Chem. Ber. 115, 1 (1982).

118) D. Petrov, A.V. Kulikova, C.A. 47: 5905 h, 1953
C.A. 48: 5125, 1954

119) H. Meier, T. Echter, H. Petersen, Angew. Chem. 90, 997 (1978).

120) H. Meier, T. Echter, Angew. Chem. 94, 68 (1982).

121) W.J. Nebe, G.J. Fonken, J. Am. Chem. Soc. 91, 1249 (1969).

122) E.H. White, R.L. Stern, T.J. Lobl, S.H. Smallcombe, H. Maskill, E.W. Friend Jr., J. Am. Chem. Soc. 98, 3247 (1976).

123) G.J. Fonken, Chem. Ind. 1963, 1625.

124) N.J. Turro, J.M. Liu, J. Org. Chem. 45, 3511 (1980).

125) Organikum, VEB-Verlag Berlin, 13. Auflage, 1974, S. 598.

126) Gattermann-Wieland, "Die Praxis des organischen Chemikers" Walter de Gruyter & Co. Berlin 1958, S. 235.

127) L. Vanino, Handbuch der Präparativen Chemie Band II 1937, S. 49.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

M. Baumann, E. Bayer, W. Braun, M. Brendle, G. Gauglitz,
F. Gönnenwein, G. Häfelinger, M. Hanack, W. Hewers, V. Hoffmann,
G. Jung, H. Karfunkel, S. Kemmler-Sack, P. Krauß, D. Krug,
W. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Meier, H. Oberhammer,
D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, A. Rieker,
W. Rüdorff, W. Rundel, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle,
H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil, K.P. Zeller

LEBENSLAUF

Peter König,

geboren am 24.07.1953 in Friedrichshafen als Sohn von Willy König und seiner Ehefrau Waltraud, geb. Schepp.

Ausbildungsweg:

1960 - 64	Grundschule in Fischbach
1964 - 72	Graf Zeppelin Gymnasium in Friedrichshafen
Juni 1972	Abitur
Juli 1972 - Juni 1974	Wehrdienst
WS 1974/75	Immatrikulation an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen für den Studiengang Chemie Diplom
Dez. 1980	mündliche Diplomhauptprüfung
Feb. - Sept. 1981	Diplomarbeit bei Prof. Dr. H. Meier am Institut für Organische Chemie in Tübingen
seit Nov. 1981	Dissertation bei Prof. Dr. H. Meier über das Thema: "Hochgespannte Cycloalkine - Untersuchung ihrer Reaktivität in Cycloadditionen und Photochemie"

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353